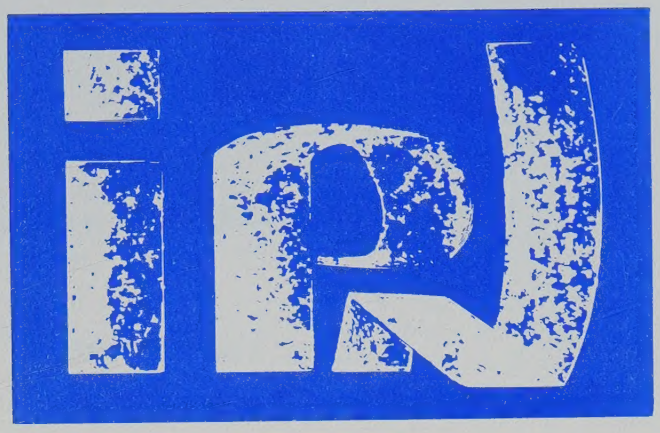
institut de physique nucléaire
LABORATOIRE ASSOCIÉ A L'IN2P3



IPNO-T-82.03

T H E S E

présentée

AU CENTRE D'ORSAY de L'UNIVERSITE PARIS-SUD

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Spécialité : CHIMIE NUCLEAIRE

par

Patrick PINEAU

Sujet : Spectroélectrochimie des éléments 4f et 5f : Mise en oeuvre d'un dispositif informatisé et applications.

Soutenue le 1er Octobre 1981

UNIVERSITÉ PARIS SUD

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547321_0040

THESE présentée

au CENTRE D'ORSAY de l'UNIVERSITE de PARIS-SUD

pour obtenir

le titre de DOCTEUR 3ème CYCLE, spécialité CHIMIE NUCLEAIRE

par

Patrick PINEAU

Sujet : SPECTROELECTROCHIMIE DES ELEMENTS 4f ET 5 f : MISE EN OEUVRE D'UN DISPOSITIF INFORMATISE ET APPLICATIONS.

Soutenue le 1er octobre 1981 devant la Commission composée de :

M.	R. GUILLAUMONT	Président
	J.C. BIZOT	
	M. COSTA	Examinateurs
	F. DAVID	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

TABLE DES MATIERES

	Pages
I - INTRODUCTION.	1
II - METHODE DE SPECTROELECTROCHIMIE.	3
1. Rappels.	3
2. Electrodes.	5
2.1. Electrodes à film déposé.	5
2.2. Minigrilles métalliques.	5
2.3. Electrode au carbone vitreux réticulaire (RVC).	7
2.3.1. Propriétés physico-chimiques du RVC.	7
2.3.2. Problèmes liés à l'utilisation du RVC comme électrode.	7
3. Cellule de spectroélectrochimie.	9
4. Porte-cellule.	9
III - REALISATION DU DISPOSITIF PERMETTANT L'ACQUISITION INFORMATIQUE DES DONNES EXPERIMENTALES.	12
1. Microordinateur APPLE II.	12
2. Appareil de mesures : le spectrophotomètre.	14
3. Structure et réalisation de l'interface.	16
3.1. Choix des capteurs.	18
3.1.1. Codeur optique.	18
3.1.2. Lecteur optique.	18
3.2. Mise en forme de l'information et description de l'interface.	19
3.2.1. Information portant sur la densité optique .	19
3.2.2. Information portant sur la longueur d'onde.	21
4. Programmation de l'interface.	23
4.1. Programme d'interruption et d'acquisition.	23
4.1.1. Programme d'initialisation.	25
4.1.2. Programme d'acquisition.	25
4.2. Programme principal de traitement de données.	30
IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION.	34
1. Réduction de l'ion UO_2^{2+} sur l'électrode transparente RVC en milieu $HClO_4$ 1 N.	34
1.1. Préparation de la solution.	34
1.2. Résultats expérimentaux.	35
1.3. Interprétation des résultats.	35

2. Réduction de la valence III de l'europium en milieu $HClO_4$ 10^{-3} N sur le RVC. 37

2.1. Préparation de la solution. 37
2.2. Résultat expérimental. 39

3. Oxydation et réduction du cérium en milieu K_2CO_3 5,5 M. 39

3.1. Préparation des solutions. 39
3.2. Résultats expérimentaux. 39
3.3. Interprétation des résultats. 42
3.4. Approche cinétique de la réaction d'oxydo-réduction. 45

V - CONCLUSION. 48

BIBLIOGRAPHIE. 50

ANNEXE I. 52

ANNEXE II. 59

ANNEXE III. 72

A ma mère,

A mes soeurs Pascale, Sandry,

pour l'aide qu'elles ont su me

prodiguer tout au long de ces années.

Je remercie Messieurs les Professeurs G. BOUISSIERES et R. GUILLAUMONT qui ont bien voulu m'accueillir dans la Division de Radiochimie de l'Institut de Physique Nucléaire au sein de laquelle ce travail a été effectué.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur F. DAVID responsable de ce travail, pour l'attention constante qu'il m'a prodiguée tout au long de cette étude.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur K. SAMHOUN, instigateur de ce travail.

Je suis très reconnaissant à Messieurs J.C. BIZOT, Professeur, et M. COSTA d'avoir bien voulu accepter de faire partie du Jury de cette thèse et je les en remercie sincèrement.

Je remercie tous les collaborateurs de l'Institut de Physique Nucléaire qui ont permis, de près ou de loin, la réalisation de ce travail, et en particulier :

. Monsieur G. GOBY sans lequel cette réalisation n'aurait pu aboutir,

. Monsieur P. ROGELET pour ses encouragements constants,

. Les membres du Laboratoire de Radiochimie pour l'aide cordiale qu'ils m'ont apportée,

. Messieurs J.G. SCHILLER, M. GREGOIRE et E. MARTIN pour les conversations précieuses que nous avons eues concernant la mise au point des programmes,

. Le Service d'impression pour la mise en page de ce mémoire,

. Monsieur le Professeur S. BOUHLASSA pour ses conseils et l'aide amicale qu'il a toujours su me donner,

et enfin Madame M. LIEBE pour les nombreux services qu'elle m'a rendus au cours de ces deux années de travail.

I - INTRODUCTION

L'étude des degrés d'oxydation des éléments 5f grâce à la caractérisation des diverses espèces dans lesquelles ils sont engagés fait l'objet de nombreux travaux par spectrophotométrie d'absorption. Cette méthode, toutefois, présente l'inconvénient de permettre seulement la mise en évidence d'espèces existant en solution dans des conditions fixées et non évolutives du point de vue électrochimique. C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant pour aborder le problème d'utiliser la spectroélectrochimie qui associe électrochimie et spectroscopie. Elle consiste à caractériser par son spectre d'absorption optique une espèce chimique en solution produite au voisinage de l'électrode de travail transparente optiquement portée à un potentiel défini, laquelle peut oxyder ou réduire l'élément étudié. En effet, cette méthode apporte des informations intéressantes sur les degrés d'oxydation qui peuvent parfois coexister dans une même solution.

On sait que les actinides, notamment, les éléments 5f légers peuvent être observés à différents états d'oxydation. On peut également prévoir l'existence pour les éléments plus lourds des états 2,3,4 et peut être 5 et 6. On pourrait donc caractériser l'espèce ionique par son spectre optique en faisant varier le potentiel imposé à l'électrode transparente, et déterminer le potentiel apparent des couples oxydo-réducteurs.
Cette méthode est relativement nouvelle et son application aux éléments lourds n'a été effectuée que de façon très limitée avec une électrode de carbone vitreux réticulaire (RVC). Citons les travaux commencés à Oak Ridge par D. Hobart et collaborateur (11) qui ont porté sur quelques lanthanides et actinides.

Compte tenu du grand nombre de spectres à réaliser, il nous a semblé indispensable de prévoir l'automatisation du dispositif de spectroélectrochimie. Lorsqu'il s'agit en effet, de dépouiller des spectres complexes relatifs à plusieurs ions, on doit pouvoir soustraire ces spectres. De plus, la nécessité de réaliser de nombreux spectres à des potentiels différents, rend intéressant leur stockage sur un support magnétique.

C'est pourquoi nous nous sommes proposés dans le cadre de ce travail :

- de réaliser un dispositif expérimental associant un spectrophotomètre et une cellule d'électrochimie à un dispositif de commande à micro-ordinateur.
- d'écrire des programmes en langage machine et langage évolué (BASIC Microsoft) pour procéder à l'acquisition de spectres et de courbes cinétiques dans diverses conditions expérimentales.

Après la mise au point de l'appareillage, nous le testerons en étudiant quelques couples oxydo-réducteurs qui ont été choisis à titre d'exemple, mais également dans la perspective d'une étude plus complète des éléments 4f et 5f. Les conditions choisies pourront être appliquées ultérieurement à l'étude d'éléments tels que l'américium et le berkélium.

Ce mémoire comporte 3 parties :

- Après quelques rappels concernant la méthode de spectroélectrochimie, nous décrirons les différents types d'électrodes utilisées jusqu'à aujourd'hui, en particulier celle en carbone vitreux en raison de ses nombreux avantages.

- Un chapitre sera consacré à la description de la réalisation expérimentale :
  - . interface pour connecter le spectrophotomètre au système d'acquisition informatique ainsi que le logiciel développé qui l'accompagne que nous avons dû écrire,
  - . ensuite, nous rapporterons les expériences et les résultats obtenus lors de l'étude des couples UO_2^{++}/U^{4+}, Ce^{4+}/Ce^{3+}, Eu^{3+}/Eu^{2+} choisis pour tester l'ensemble de l'appareillage.

Dans la conclusion, on montrera les perspectives offertes par la spectroélectrochimie pour l'étude des éléments lourds et ses développements instrumentaux possibles.

II - METHODE DE SPECTROELECTROCHIMIE

1. RAPPEL

Deux chercheurs américains ont pour la première fois, en 1964, réalisé une expérience de spectroélectrochimie (1) en suivant l'évolution d'une réaction d'oxydo-réduction d'une solution de Fe(II) par le relevé des spectres d'absorption des espèces qui se formaient à l'interface solution-électrode. Antérieurement, R.N. Adams avait émis l'idée de base de ce travail en suggérant qu'il serait intéressant de pénétrer dans l'électrode pour identifier par leur spectre les espèces colorées qui s'y forment.

Depuis cette date, de nombreuses techniques de spectroélectrochimie ont été proposées mettant en jeu des électrodes différentes et la spectroélectrochimie s'est orientée dans deux voies :

- la détection, la caractérisation et l'étude de l'évolution des espèces produites au niveau de l'électrode
- l'étude des phénomènes d'interface liés à la surface de l'électrode ; ces deux orientations ont d'ailleurs influencé les techniques et en particulier le choix des électrodes.

Il existe plusieurs méthodes pour aborder des études de spectroélectrochimie. La plus simple, celle que nous avons choisie, consiste à analyser le faisceau lumineux après son passage à travers l'électrode - c'est la spectroscopie par transmission (fig. 1). Elle convient lorsque l'électrode n'est pas trop opaque dans le domaine de longueur d'onde que nécessite l'obtention des spectres des espèces formées. S'il n'en est pas ainsi, il convient d'utiliser la spectroscopie par réflexion interne (fig. 2). Le faisceau traverse l'électrode transparente et est réfléchi à l'interface électrode-solution. La réflexion est fonction de l'indice de réfraction de la solution, de l'angle d'incidence θ et de la longueur d'onde.

2. LES ELECTRODES

Suivant le type de spectroélectrochimie considéré, on utilise trois sortes d'électrodes : les électrodes à film déposé, les minigrilles, et les électrodes transparentes. Nous allons les passer rapidement en revue (2) en

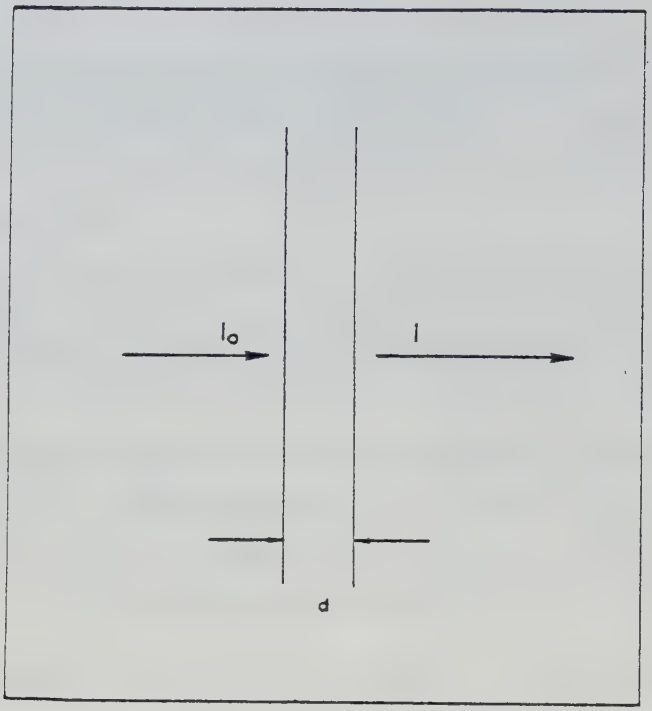


Fig. 1 - Spectroscopie par transmission.

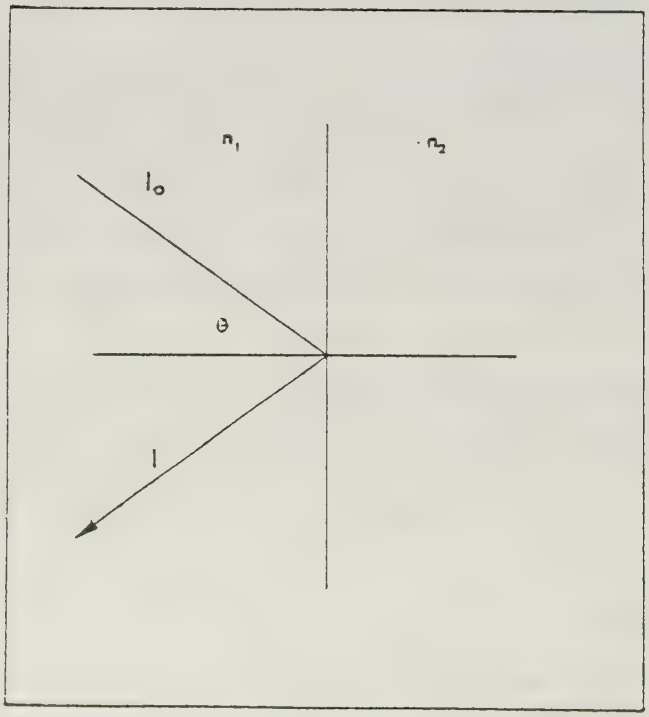


Fig. 2 - Spectroscopie par réflexion interne.

décrivant plus longuement les derniers dont nous avons retenu un modèle pour nos expériences.

2.1) - Electrodes à film déposé

Il s'agit d'électrodes à film mince soit métallique (Pt, Au, Ag)(3,5,6,7,8) soit de film d'oxyde dopé (oxyde d'étain, oxyde d'indium) (3,8,9) sur des substrats transparents (lamelles de verre, quartz ou pyrex). L'épaisseur de ces films peut aller de 50 à 40000 Å pour des films métalliques et jusqu'à 1 µm pour les films d'oxydes. Leurs résistances ohmiques vont de dix à quelques centaines d'Ohms/cm^2. Leurs propriétés électriques sont très voisines des semi-conducteurs. La transmission optique de ces films est très variable d'une électrode à l'autre (tableau 1).

2.2) - Minigrilles métalliques

Elles sont formées de fins réseaux de fils métalliques (10). On les caractérise par le nombre de mailles/cm^2. Elles sont utilisées surtout pour des études par transmission, particulièrement dans des configurations d'électrodes à couche mince (OTTLE). Murray et Coll. (12) ont employé pour la première fois des grilles d'or dans une configuration en couche mince. La minigrille est constituée d'une grille métallique (or, nickel, argent, platine...) avec 100 à 2000 mailles par inch. La transmission de ces électrodes (20-80%) est bonne pour la région UV-visible car elle ne dépend que de la structure de la grille et non de la matière dont elle est faite.

Il est possible d'améliorer les propriétés électrochimiques de ces électrodes en déposant à la surface un film de mercure. Ce métal a, en effet, la propriété de présenter une grande surtention pour l'hydrogène, sensiblement plus d'un volt par rapport à une électrode de platine. On peut dès lors, étudier des réactions électrochimiques dans un domaine de potentiel plus négatif que ne permettrait le métal support. On a électrodéposé par exemple le mercure sur des minigrilles de Nickel, les surtensions enregistrées pour l'hydrogène sont de l'ordre de 0,5 volt. Cette diminution du potentiel de surtension est due à l' inhomogénéïté du dépôt de mercure à la surface de l'électrode. Toutefois, la transmission optique de ces électrodes est diminuée (réf. 14, 15, 18).

TYPE D'OTE	TRANSMISSION	RESISTANCE Ω/□	DOMAINE DE POTENTIEL UTILISABLE VOLT
Film Pt (vapeur)	220 nm → Proche IR (10-40%)	15 - 25	
Film Hg-Pt	220 nm → P I R (10-30%)	10 - 25	+ 0,2 à - 0,8 aqueux
Film Au (vapeur)	220 nm → P I R (10-80%)	5 - 20	
Sb dopé au SnO_2 (Nesa)	360 nm → P I R sur verre (70-85%)	5 - 20	+ 1,2 à - 0,6 "
	240 nm → P I R sur quartz (50-85%)	5 - 20	
Sn dopé au In_2O_3 (Nesatron)	360 nm → P I R survenu (70-85%)	5 - 20	1,2 à - 0,6 "
	240 nm → P I R sur quartz (50-85%)	5 - 20	
film de carbone	IR (4 - 15% IRS)*	2000 - 5000	+ 0,5 à - 1,4 "
Ge	IR (4 - 30% IRS)	2000 - 5000	- 0,3 à - 1,3
Au minigrille	UV-visible-IR(22 - 80%)	< 0,1	
Hg-Ni minigrille	UV-visible-IR(22 - 80%)	< 0,1	+ 0,2 à - 1,0 "
Hg-Au minigrille	UV-visible-IR(22 - 80%)	< 0,1	+ 0,2 à - 1,4 "
RVC (carbone vitreux réticulaire)	U - visible (13% - 45%)**	∿5-20	+ 1,2 à - 1,0 "

* IRS (Internal Reflectance spectroscopy)

** pour 100ppi et pour 1,2mm à 0,5mm d'épaisseur

Tableau 1. Transmission optique et données électrochimiques sur divers OTE

2.3) - Electrode de Carbone vitreux réticulaire (RVC)

Ce dernier type d'électrode (appelé RVC) est d'un emploi très récent. Nous l'avons utilisé compte tenu des propriétés remarquables du matériau. La fig.(3) nous montre la structure de ce matériau.

2.3.1. Propriétés physiques et chimiques du RVC

Mamantov et Norvell (13) ont été les premiers à étudier le RVC du point de vue spectroélectrochimique. Ils ont effectué un ensemble d'expériences comparatives permettant de préciser les avantages de l'emploi du RVC comme OTE. Le carbone vitreux réticulaire est un matériau fabriqué industriellement par Chemotronics International (16). Il combine les avantages du verre et du carbone et peut se préparer sous forme d'éponge. C'est une forme de carbone particulièrement inerte vis-à-vis des acides, bases et des solvants ou solutions organiques. Son domaine d'application en électrochimie est assez large puisqu'à pH7, on peut imposer à l'électrode un potentiel allant de + 1.2 à-1.0 volt avec une densité limite de courant de 5µA/cm^2 de surface d'électrodes, potentiel du même ordre qu'une électrode d'oxyde d'étain ou d'indium. De plus, les solutions oxydantes ou réductrices ont peu d'effet sur l'électrode. Sa structure particulière en éponge, lui donne un intérêt certain en spectroélectrochimie. 97% du volume d'électrode correspond à du vide. La porosité est définie par le nombre de pores par inch (p.p.i). Quand le RVC est coupé en fines lames de 0,4 à 1,2mm avec une porosité de 100 p.p.i, la lumière absorbée est constante dans l'UV et le visible, la transmission étant de 13% à 45%. L'électrode possède des propriétés spectrales très voisines des minigrilles métalliques

2.3.2. Problème lié à l'utilisation du RVC comme électrode optiquement transparente (OTE)

Comme nous l'avons indiqué, le matériau introduit une diminution du flux lumineux indépendante de la longueur d'onde. Plus l'électrode a une densité élevée, c'est-à-dire plus le nombre de pores par inch est grand plus la perte lumineuse est importante. Inversement, la résistance mécanique diminue avec un nombre de ppi faible : il convient donc de trouver un compromis entre ces deux impératifs.

Après plusieurs essais, nous avons réalisé une électrode de 0,64mm d'épaisseur avec du RVC de 100 ppi. Celle-ci a été taillée avec une scie diamantée

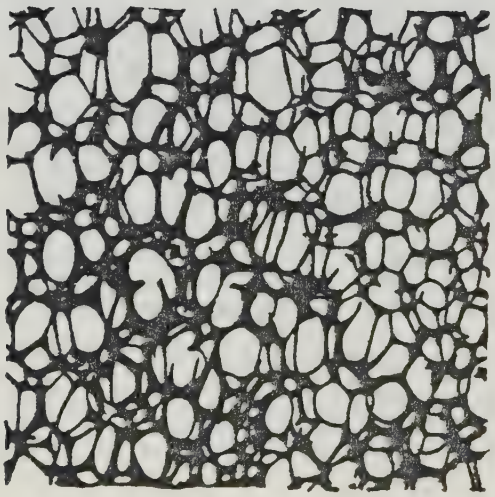


Fig. 3 - Carbone vitreux réticulaire.

afin d'obtenir des faces rigoureusement parallèles.

On peut réaliser des électrodes plus épaisses avec une porosité plus petite donnant une même diminution du flux lumineux. Mais dans ce cas, la difficulté majeure est d'obtenir la reproductibilité des mesures. En effet, pour deux électrodes possèdant la même épaisseur et la même porosité, l'absorption n'est jamais égale, la répartition entre la matière et le vide n'étant pas homogène c'est pourquoi, il est préférable à absorption égale, d'utiliser une électrode plus mince avec une porosité plus forte.

3. CELLULES DE SPECTROELECTROCHIMIE

La cellule de spectroélectrochimie que nous avons mis au point est composée d'une électrode de travail de RVC, d'une contre-électrode de platine, et d'une électrode de référence introduites dans une cuve en quartz de 2mm de parcours optique.

Etant donné la faible dimension de la cellule, nous avons choisi comme électrode de référence un fil d'argent recouvert d'une couche de chlorure d'argent dans AgCl fondu. Si l'activité thermodynamique de l'ion Cl^- en solution est constante, le potentiel de référence Ag/AgCl est constant. Il est de 0,226 Volt pour une solution de KCl saturé, soit un potentiel très voisin de celui de l'électrode au calomel saturé (0,242 volt). Afin de permettre de travailler dans des milieux ne possèdant pas d'ion chlorure, nous avons utilisé une jonction dans laquelle le contact électrique entre la solution de travail et le fil d'argent s'établit par un fil d'amiante. Cette jonction peut être alors remplie d'une solution saturée de KCl.

Un contact électrique entre l'électrode de RVC et un fil de platine est assuré par une colle au carbone cuite au four pendant quelques heures à plus de 110°C. Cette électrode est placée dans la cellule de telle sorte que le fil de platine ne se trouve pas en contact avec la solution. Un schéma de la cellule réalisée est représenté (fig. 4).

4. PORTE CELLULE

On a conçu un porte cellule en duraluminium qui permet de mettre en place les cuves en assurant une bonne stabilité. En effet, le circuit électrique extérieur est connecté aux trois électrodes et l'ensemble ne doit pas

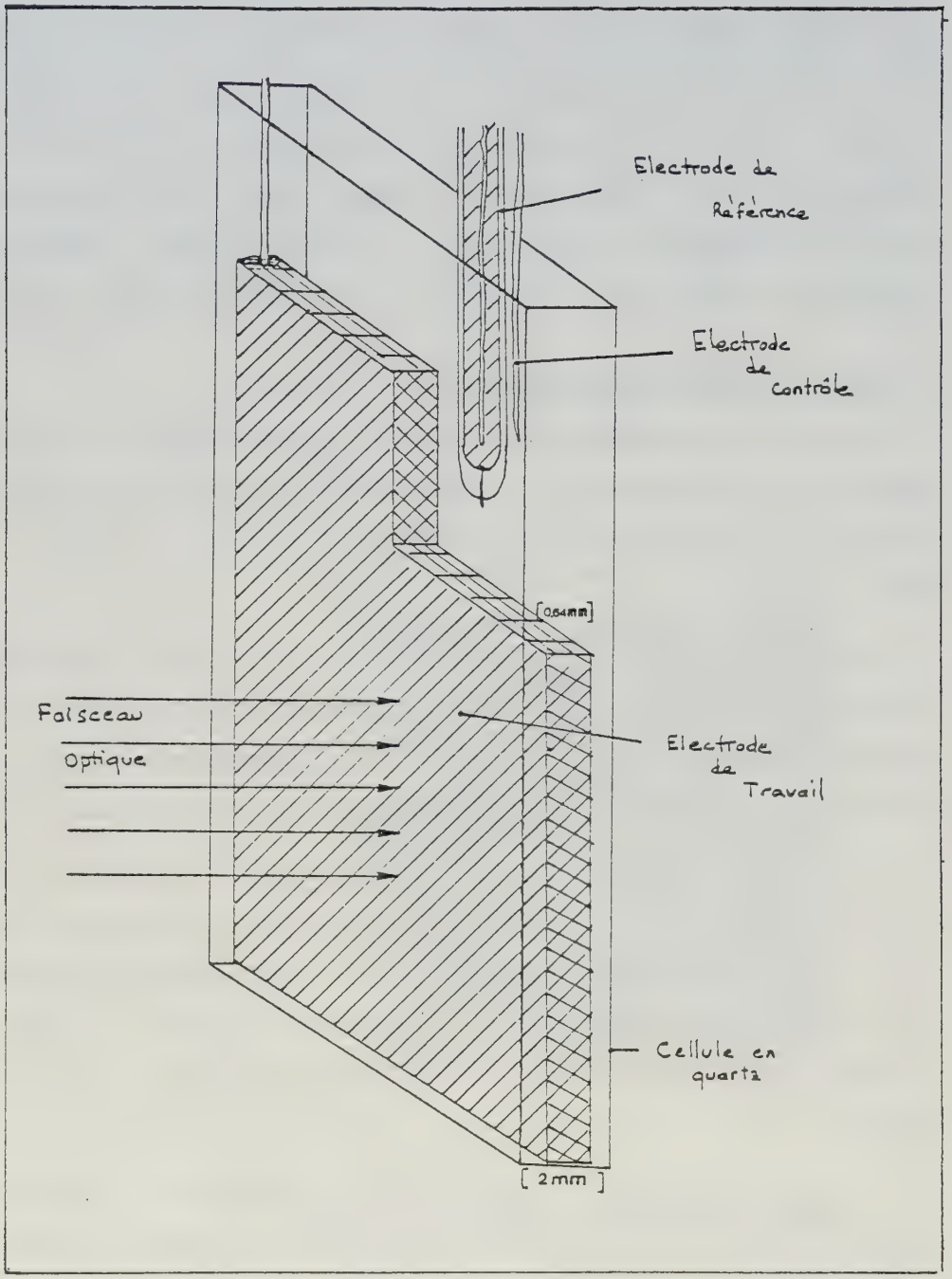


Fig. 4 - Cellule de spectroélectrochimie avec une électrode de carbone vitreux réticulaire.

bouger durant l'électrolyse. De plus, certaines expériences doivent être réalisées en absence d'air , sous atmosphère inerte, c'est pourquoi un bouchon en téflon peut être vissé et maintenu serré contre la cuve.

III - REALISATION DU DISPOSITIF PERMETTANT L'ACQUISITION INFORMATIQUE DES DONNEES EXPERIMENTALES

Comme nous l'avons indiqué, nous avons choisi de coupler le dispositif électrochimique et le spectrophotomètre à un microordinateur Apple II pour avoir la possibilité d'automatiser l'ensemble de l'appareillage de spectro-électrochimie, d'acquérir un grand nombre de spectres pour différents potentiels imposés à l'électrode de travail, suivre des cinétiques, de traiter les données expérimentales par des moyens informatiques et enfin de stocker tous ces résultats sur un support magnétique soit sous forme de fichiers, soit sous forme de spectres. Nous désirons également prendre certaines décisions quant au déroulement de l'expérience. (fig.5).

1. MICROORDINATEUR APPLE II

Ce microordinateur appartient à la dernière génération de la famille des ordinateurs. En effet, de technologie LSI (Large Scale Integration), il possède toutes les fonctions des ordinateurs conventionnels et ceci pour un nombre restreint de composants, ce qui les rend compétitifs pour la gestion de petits systèmes d'acquisition de données comme celui que nous allons utiliser.Sa structure interne s'apparente à celle de tous les autres ordinateurs. Il se compose de trois parties essentielles :

- Le microprocesseur qui est l'unité centrale de l'ordinateur, c'est-à-dire l'organe de décision et de calcul qui gère les échanges entre les différentes parties de microordinateur et exécute les opérations logiques et arithmétiques. Le microprocesseur de l'Apple II est un 6502 développé par MOS TECHNOLOGY (microprocesseur 8 bits) dont la fréquence du cycle horloge est de 1 MHz.

- La mémoire centrale de 64 K octets que l'on peut diviser en trois parties :

  La mémoire morte (MEM) de 12 K octets où réside le logiciel, qui permet la gestion de la machine (clavier,visualisation) comme le moniteur,et les divers langages (assembleur 6502, et BASIC)

  La mémoire vive (MEV) où sont stockées les diverses données nécessaires au fonctionnement de la machine. Le logiciel de gestion des supports magnétiques (DOS) occupe 10 K octets et le programme écrit en BASIC et en langage machine nécessaire à la gestion de l'expérience de spectroélectrochimie.

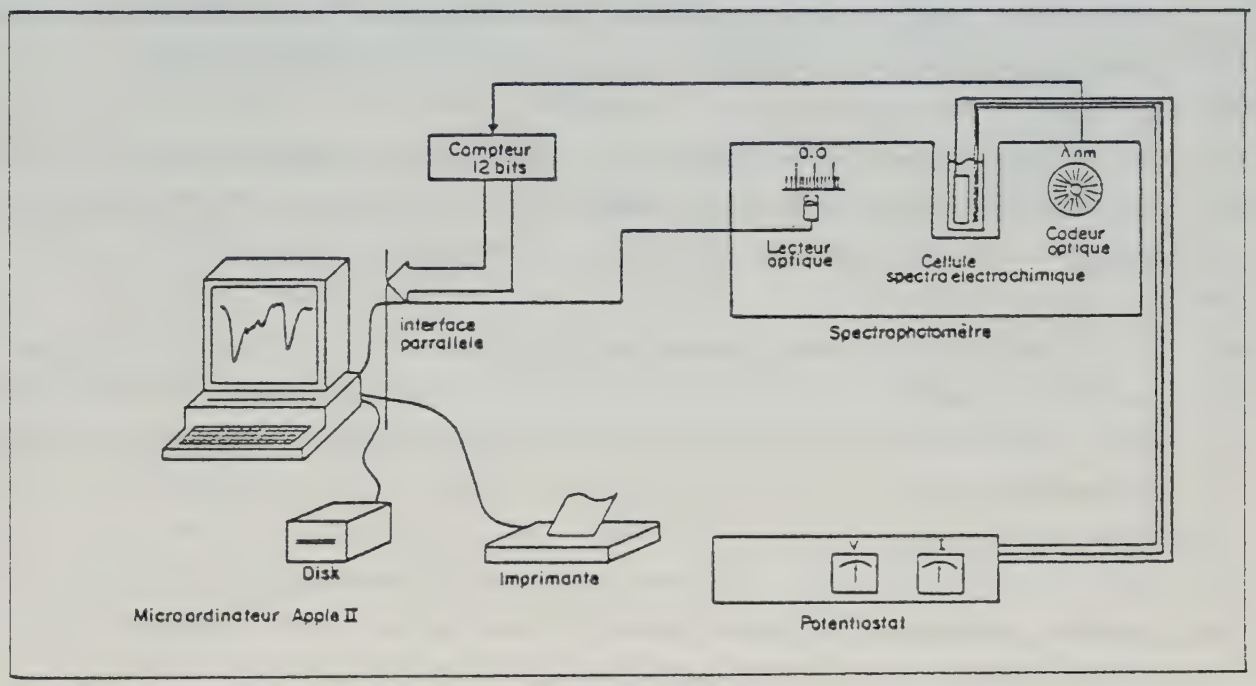


Fig. 5 - Schéma du dispositif de spectroélectrochimie réalisé.

Et enfin 4K octets de mémoire d'entrées/sorties par laquelle on peut accéder via les connecteurs à toutes sortes de systèmes périphériques

Dans le système que nous utilisons, il y a tout d'abord le clavier et le moniteur TV qui est capable de nous donner des graphes de 280 x 192 points, ensuite une unité de disquettes d'une capacité de 110 K octets sur lesquelles il est possible de sauvegarder les différents programmes, enfin une imprimante AXIOM (IMP2) à aiguilles est capable de tracer les courbes point par point . Les différentes parties du système sont connectées entre elles par trois ensembles de lignes de communication qu'on appelle BUS.

Le BUS des données transmet les données du microprocesseur à l'ensemble des éléments externes tels que mémoire et périphériques. Pour l'Apple II, celui-ci est de 8 bits,il permet donc le transfert d'un octet.

Le BUS d'adresses transporte les adresses engendrées par le microprocesseur vers le milieu extérieur, c'est-à-dire mémoire et périphériques - Il s'agit d'un bus de 16 bits permettant d'adresser 2^{16} registres mémoires externes.

Le BUS de commande (non accessible directement par l'utilisateur) permet la transmission des signaux de synchronisation et de contrôle du microprocesseur vers le milieu extérieur et du milieu extérieur vers le microprocesseur, la seule ligne de commande que nous pouvons utiliser est la ligne de demande d'interruption que l'on appelle $\overline{IRQ}$ (ligne active au niveau bas, c'est-à-dire 0). L'interface que nous avons mise au point se trouve reliée à l'un des 8 connecteurs d'entrée/sortie que possède l'Apple II. De cette façon, le microprocesseur est lié directement au dispositif de spectroélectrochimie. Nous décrirons plus loin en détail, le principe et le fonctionnement de ce système.

2. APPAREIL DE MESURE : LE SPECTROPHOTOMETRE

Le spectrophotomètre Jouan dont nous disposions est un appareil ancien qui ne délivre aucun signal analogique exploitable et encore moins digital, relatif à la mesure. Cette dernière est obtenue par l'intermédiaire de déplacement de pièces mécaniques soit par translation soit par rotation. De plus, le fonctionnement de l'appareil est commandé par une électronique à tubes, le signal électrique provenant du photomultiplicateur qui permet

la mesure de la densité optique est difficilement exploitable car il n'est sensible qu'à des différences de densité lumineuse et son amplification dans le temps n'est jamais constante ce qui le rend difficilement utilisable. Dans ces conditions, nous nous sommes résolus à coder les déplacements mécaniques par des capteurs qui pouvaient les transformer en informations utilisables par le microordinateur. Le fonctionnement du spectrophotomètre est classique ; l'absorption optique de la solution analysée est comparée à celle d'une cuve de référence en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente. La mesure de l'absorption s'obtient en égalisant l'intensité lumineuse provenant de la cuve référence à celle venant de la cuve échantillon. Le faisceau référence, le plus intense car n'étant pas absorbé par la solution, est diminué par la rotation d'un coin optique ou d'une persienne qui, peu à peu est capable de l'éteindre complètement. La rotation du mécanisme qui entraine cet absorbeur est proportionnelle à la densité optique, connaissant la position initiale du système mécanique au moment où celle-ci est nulle, c'est la mesure de cet angle de rotation que nous avons décidé de mesurer, ainsi que le sens de rotation. En effet, la mesure de l'absorption peut varier continuement dans les deux sens. Comme le flux lumineux, analysant la solution, doit être monochromatique, c'est un prisme à 30° qui éclate le faisceau de lumière blanche provenant soit d'une lampe en tungstène, soit d'une lampe ultraviolette.La rotation de ce dernier devant une fente ne laissant passer qu'une infime partie du spectre donne un défilement en longueur d'onde. Cette fente s'ouvre en fonction de l'intensité du flux lumineux qui parvient au photomultiplicateur. Plus l'ouverture est grande, plus le faisceau perd de sa résolution en longueur d'onde. La détermination de la relation entre la rotation du prisme et le défilement des longueurs d'onde est très difficile à apprécier du fait de la relative complexité du mécanisme d'entraînement de ce dernier. Cette relation n'est pas une fonction simple de la longueur d'onde. Comme, en plus, le mouvement du prisme entraîne le défilement de graduations projetées sur un verre dépoli qui permet ainsi de connaître la valeur numérique de la longueur d'onde, nous avons pris comme information la présence d'un trait sombre sur ce verre dépoli. De plus, pour que cette rotation puisse avoir lieu, il faut attendre que l'équilibre entre les deux faisceaux soit atteint, c'est-à-dire que la rotation des persiennes et le réglage de l'ouverture de la fente se soient effectués. Ces deux conditions réalisées, à cette longueur d'onde, la mesure de la densité optique est terminée. Or, le temps nécessaire pour qu'elles s'ajustent, n'est jamais le même. Cela a été

une difficulté majeure dans la mise au point de l'interface.

3. STRUCTURE ET REALISATION DE L'INTERFACE

Avant de commencer à décrire l'interface que nous avons mise au point avec l'aide de G. Goby du Service d'Electronique de l'IPN, il convient de donner quelques indications sur la méthode utilisée pour réaliser l'échange de données entre le microordinateur et le spectrophotomètre.

Comme l'indique la figure 6, nous voulons établir une liaison bidirectionnelle entre les deux systèmes et ceci par l'intermédiaire d'une interface réalisée à cet effet. D'une part, on veut recueillir les informations provenant des capteurs disposés dans le spectrophotomètre et les envoyer en mémoire centrale du microordinateur. De l'autre côté, on veut commander le spectrophotomètre par le système informatique ainsi que le potentiostat qui fait partie de l'ensemble de l'appareillage de spectroélectrochimie.

Pour ce dernier, une montée ou une descente en potentiel est commandée par programmation.

Nous ne décrirons que la première partie du couplage, soit la prise de données à partir du spectrophotomètre, la seconde est en cours d'élaboration au moment de la mise en page de ce mémoire.

Comme nous ne souhaitons pas intervenir dans le déroulement de la mesure et dans le fonctionnement du spectrophotomètre, nous avons choisi de laisser ce dernier travailler de façon autonome.

Nous ne voulions pas non plus occuper l'Apple II dans un examen continu du spectrophotomètre. Cela l'aurait conduit à ne s'occuper que de l'acquisition des données, c'est pourquoi nous avons choisi la méthode qui consiste à laisser fonctionner les deux systèmes normalement et indépendamment. Le spectrophotomètre relève ses spectres et le microprocesseur exécute un programme par exemple de visualisation d'une courbe. Au moment où la mesure de la densité optique est terminée, la ligne d'interruption $\overline{IRQ}$ du microordinateur est activée. Dès cet instant, la donnée portant sur la mesure de la densité optique peut être envoyée en mémoire centrale du microordinateur.

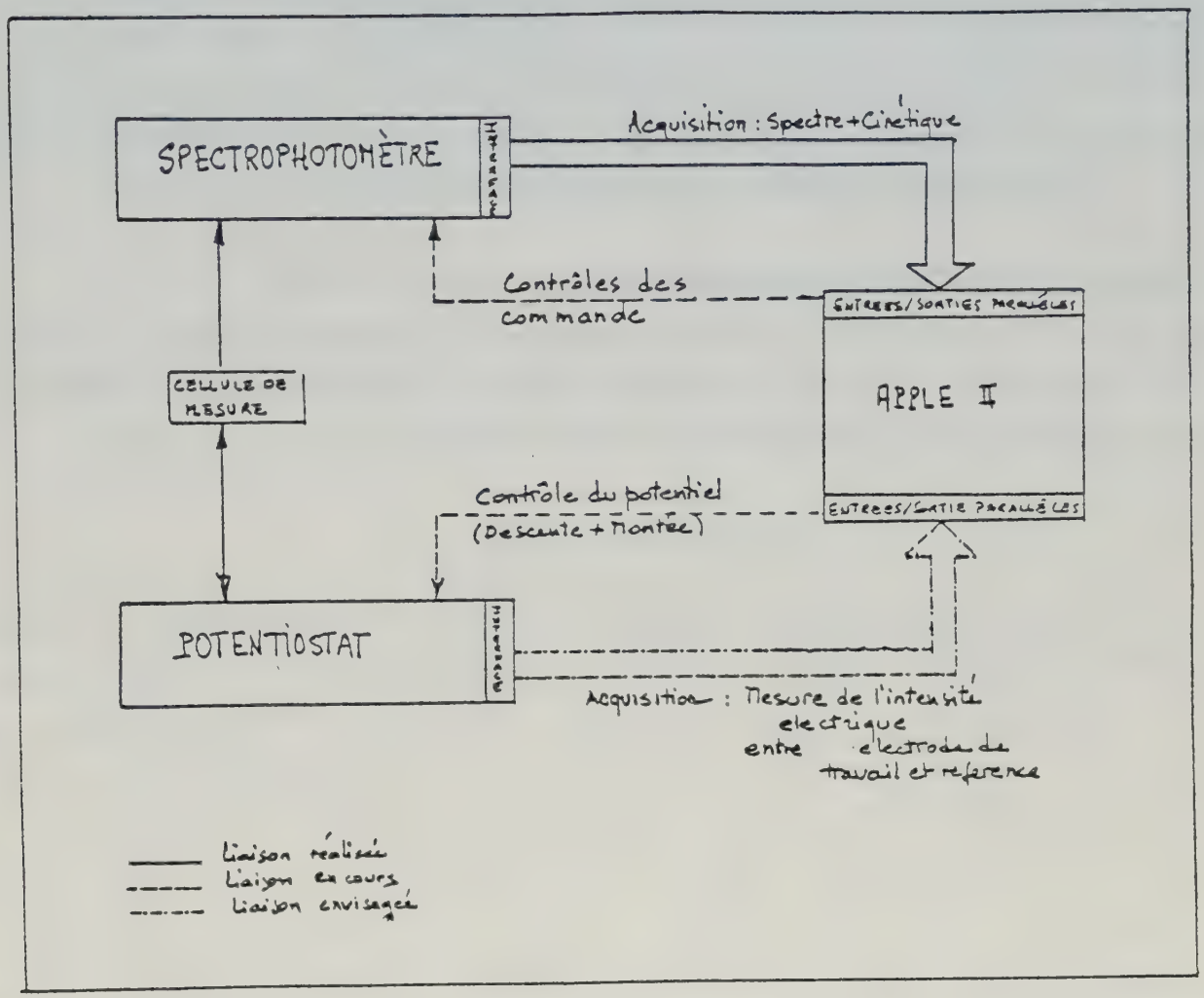


Fig. 6 - Schéma des liaisons entre les divers organes du système.

Quant à la valeur de la longueur d'onde, elle est connue en se rapportant à un tableau de valeurs qu'elle peut prendre successivement.

Cette méthode transmettant les données de façon asynchrone permet une meilleure gestion de la tâche du microprocesseur. Nous pouvons entre deux acquisitions traiter les données ainsi acquises.

Dans ce qui suit, nous allons d'abord décrire les capteurs choisis pour coder les informations délivrées par le spectrophotomètre et ensuite nous présenterons le montage électronique réalisé.

3.1) - Choix des capteurs

Comme nous l'avons vu précédemment, l'emploi de capteurs est nécessaire pour coder d'une part la rotation d'un axe, d'autre part pour détecter les graduations se déplaçant sur un verre dépoli.

3.1.1. Codeur optique.

Le seul capteur, susceptible de mesurer l'angle de rotation avec le maximum d'efficacité et la meilleure précision avec le maximum de simplicité dans la mise en oeuvre est le codeur optique. Il comprend un disque transparent sur lequel sont gravées six couronnes de traits décalés d'une couronne à l'autre. Un codeur en kit a facilité sa mise en place rapide. Il possède 1270 points pour 360° degrés de rotation. Nous nous servons seulement de 1000 points car la rotation utile de l'axe de densité optique n'est pas complète. Une petite platine électronique décodant les signaux provenant du lecteur optique infrarouge qui compte les traits du disque fournit l'information et le sens de rotation sur deux fils sous la forme d'impulsions carrées. On peut ainsi suivre la mesure de la densité optique qui varie dans les deux sens en connaissant la rotation de l'axe solidaire à cette dernière.

3.1.2. Lecteur optique

Le second capteur doit être capable de détecter l'image d'un trait sur un verre dépoli. L'information est donnée par la présence d'une zone plus sombre apparaissant sur ce verre dépoli. Après avoir essayé sans succès un lecteur infrarouge opérant par réflexion sur le verre, on a finalement adopté un phototransistor (photo Fet). Une fente correspondant

à la largeur d'un trait est placée devant ce détecteur. Et pour améliorer la détection, l'ampoule utilisée pour la projection du trait a dû être remplacée par une autre à iode, plus puissante.

La mise en place de ces deux capteurs a permis la transformation de la mesure mécanique de la densité optique et de l'information sur la longueur d'onde en données exploitables par le système informatique d'acquisition. Mais avant de pouvoir les transférer en mémoire centrale du micro-ordinateur Apple II, il convenait de les mettre en forme et de les traiter à l'aide d'une interface réalisée par nous mêmes au laboratoire.

3.2) - Mise en forme de l'information et description de l'interface

La figure 7 montre l'organisation interne de l'interface qui a été réalisée. Une partie correspond au codeur optique, une seconde au lecteur optique. Elle est connectée à l'Apple II par l'intermédiaire d'une carte entrées/sorties parallèles.

3.2.1 - Information portant sur la densité optique

Les signaux délivrés par le codeur optique sont mis en forme par un module électronique de Analog Devices MSC04 et sont multipliés par quatre par le décodage des fronts de descente et de montée. Ce module envoie les signaux soit sur A si le codeur tourne dans un sens, sur B s'il tourne dans le sens inverse. Ceux-ci attaquent, ensuite, une chaine de compteur décompteur . A chaque impulsion sur la voie A, leur contenu s'incrémente, sur la voie B il se décrémente. Nous obtenons, de cette façon, la valeur exacte de la rotation de l'axe qui correspond fidèlement à la mesure de la densité optique, il suffit au début de l'expérience de mettre à zéro par programmation les compteurs-décompteurs lorsque la mesure de la densité optique est nulle.

Pour obtenir la valeur du contenu du compteur-décompteur, il suffit de la décharger dans des registres mémoires tampons. On peut à tout moment, venir transférer leur contenu en mémoire centrale par l'intermédiaire d'un PIA (peripheral interface adapter) (voir annexe I). Il permet aussi de transmettre des signaux de remise à zéro, de chargement et déchargement de registres mémoires.

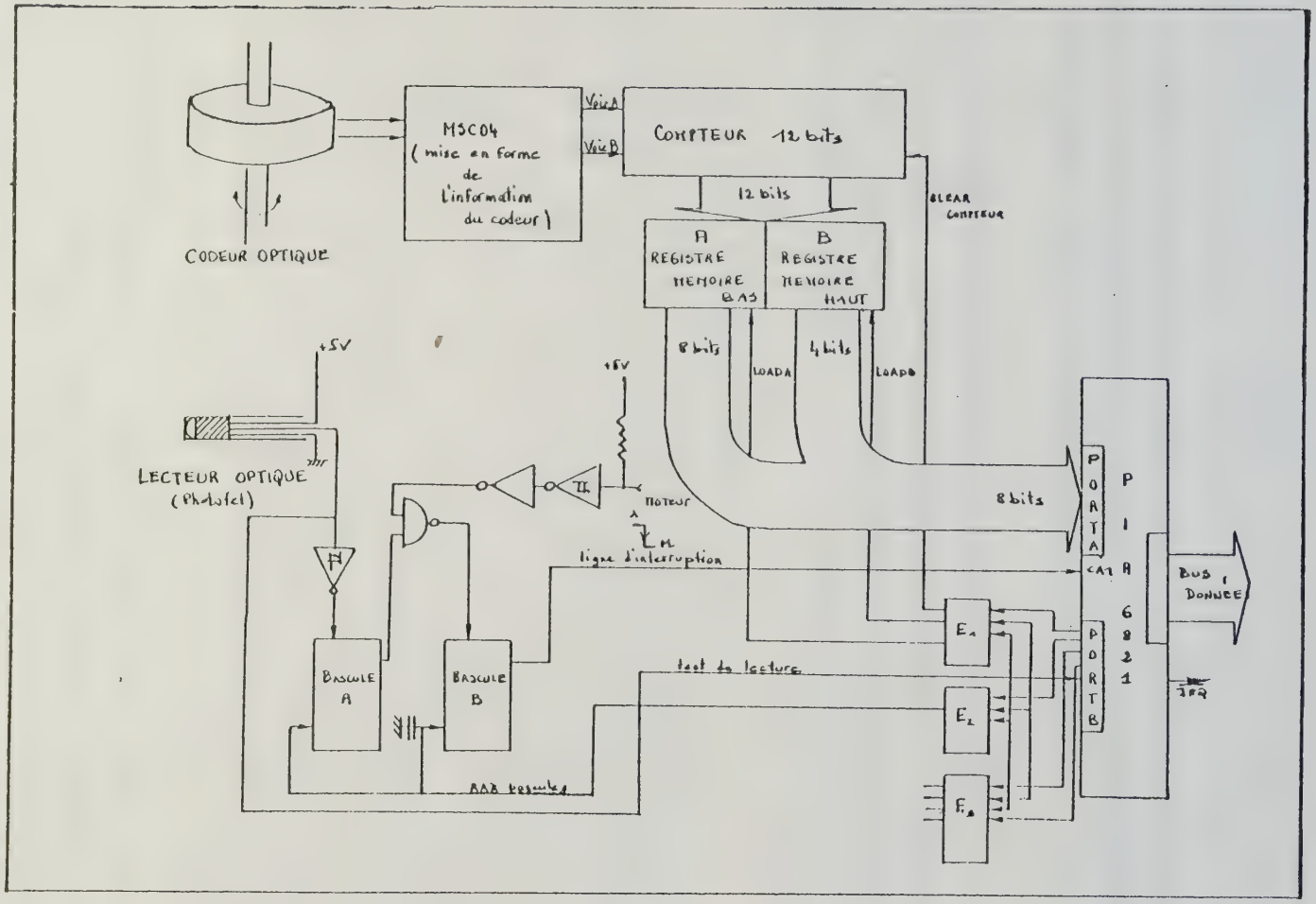


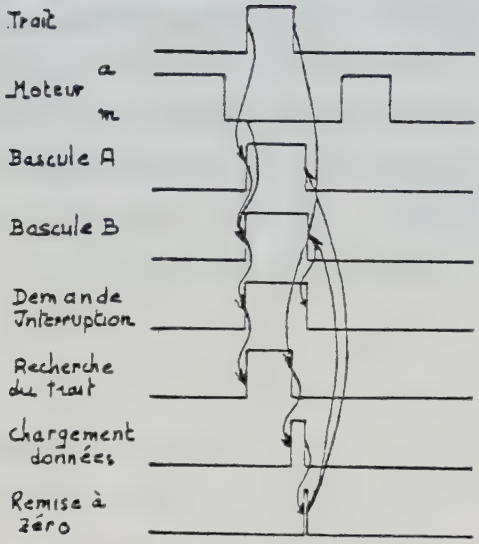
Fig.7- Schéma de l'interface.

3.2.2 - Information portant sur la longueur d'onde

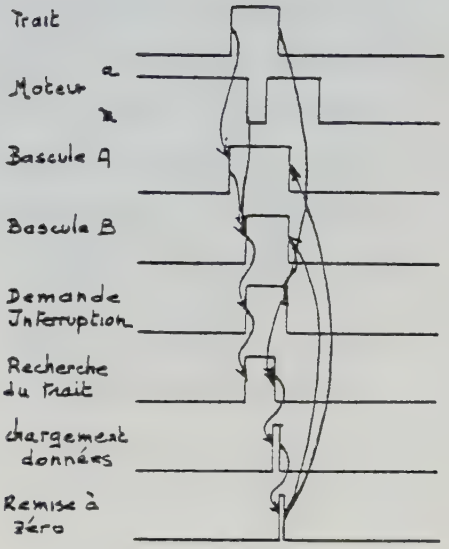
Le signal provenant du lecteur optique, indiquant le passage d'un trait est mis sous forme d'un niveau 5 voltspar une porte logique qui déclenche un dispositif logique permettant la prise de la mesure de la densité optique. L'un des problèmes qu'il nous a fallu résoudre fut la synchronisation entre la prise de l'information relative à la longueur et celle portant sur la densité optique. En effet, le passage d'une graduation devant le détecteur ne correspond pas obligatoirement à une mesure exacte de la densité optique. En effet, le moteur qui entraîne le prisme s'arrête si la variation de densité optique est trop importante (quelques unités de densité optique) jusqu'au moment où le spectrophotomètre a terminé de compenser les flux lumineux des deux faisceaux optiques. Ensuite, il se remet en marche. Le temps entre chaque arrêt peut être de quelques millisecondes à plusieurs dizaines de secondes si les variations de densité optique sont trop importantes (temps de réglages des fentes, de rotation des persiennes), il n'est jamais prévisibles.

Si par exemple, le spectrophotomètre s'arrête sur une graduation on ne doit prendre la valeur de la densité optique qu'au moment où il redémarre pour être sûr de la mesure. C'est pourquoi, nous avons décidé que lorsque la conjonction de la présence d'un trait et du fonctionnement du moteur de prisme est établie, un signal est envoyé sur la ligne de demande d'interruption de microordinateur, qui lui ordonne de relever la mesure.

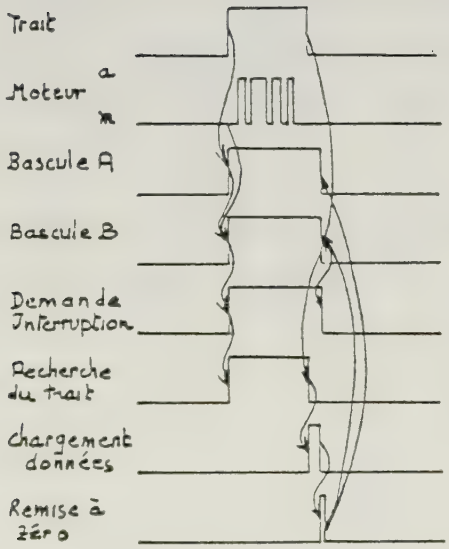
Pendant la mise au point, nous nous sommes aperçus que de cette façon des graduations pouvaient être sautées. Le moteur, en effet, s'arrête et redémarre, quelquefois, un grand nombre de fois sur un trait ; on peut aussi sans son aide franchir un trait par inertie mécanique. Il était difficile de détecter ces cas imprévisibles par un circuit logique. Pour résoudre ce problème, nous avons opté pour une solution mi-électronique mi-logique. Les chronogrammes (fig.8) montrent les divers cas qui peuvent se présenter. Le signal correspondant au passage d'un trait est mémorisé dans une première bascule A (fig. 7). Si le moteur démarre, on mémorise alors ce deuxième événement avec le premier à l'aide d'un ET logique dans une deuxième bascule B et un signal est envoyé sur la ligne de demande d'interruption du microordinateur via le PIA. Celui-ci a pour effet d'arrê-



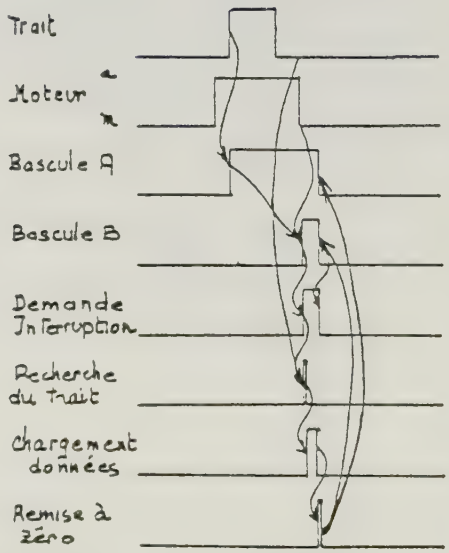
a - Sans arrêt moteur.



b - Avec un arrêt moteur.



c - Avec plusieurs arrêts moteur.



d - Par intertie mécanique.

Fig. 8 - Chronogrammes des différentes possibilités de franchissement d'une graduation.

ter le microprocesseur dans sa tâche et de mettre en oeuvre un programme d'acquisition dont le premier travail est de vérifier si la présence du trait est toujours effective, sinon on va lire le contenu des compteurs décompteurs. Ainsi, la mesure de densité optique n'est acquise que lorsque l'on quitte le trait. Ce n'est qu'ensuite qu'une remise à zéro est envoyée alternativement aux bascules A et B par l'intermédiaire du microprocesseur via le PIA.

On a pu donc à l'aide de ces deux capteurs et de quelques modules électroniques réaliser une interface entre un instrument a priori peu susceptible d'être couplé à un microordinateur.

4. PROGRAMMATION DE L'INTERFACE

Pour gérer l'interface que nous avons mise au point il a fallu développer un certain nombre de programmes soit en langage machine, soit en langage plus évolué (BASIC MICROSOFT). Ils devaient permettre de gérer les entrées/sorties,de commander les modules électroniques se trouvant sur l'interface, de traiter et de sauvegarder les données expérimentales.

Le microprocesseur à deux tâches différentes à exécuter : l'une consiste à acquérir les données, l'autre à les gérer. En fait, il exécute en permanence la tâche de gestion des données et ce n'est que lorsqu'un ordre d'interruption arrive à l'unité centrale qu'il entreprend l'exécution d'un programme d'acquisition, pour revenir à son travail initial immédiatement après. La fig. 9 donne un schéma montrant l'organigramme du programme principal

4.1) Programme d'interruption et d'acquisition

Pour obtenir une exécution très rapide pendant l'acquisition, il était indispensable de programmer directement en langage machine (à l'aide d'un assembleur ASM65). Le déroulement de ce programme dépend étroitement du fonctionnement de l'interface et de la carte entrées/sorties parallèles de l'Apple II.

Nous avons mis au point deux programmes en langage machine : le premier correspond à l'initialisation du système, le deuxième à l'acquisition.

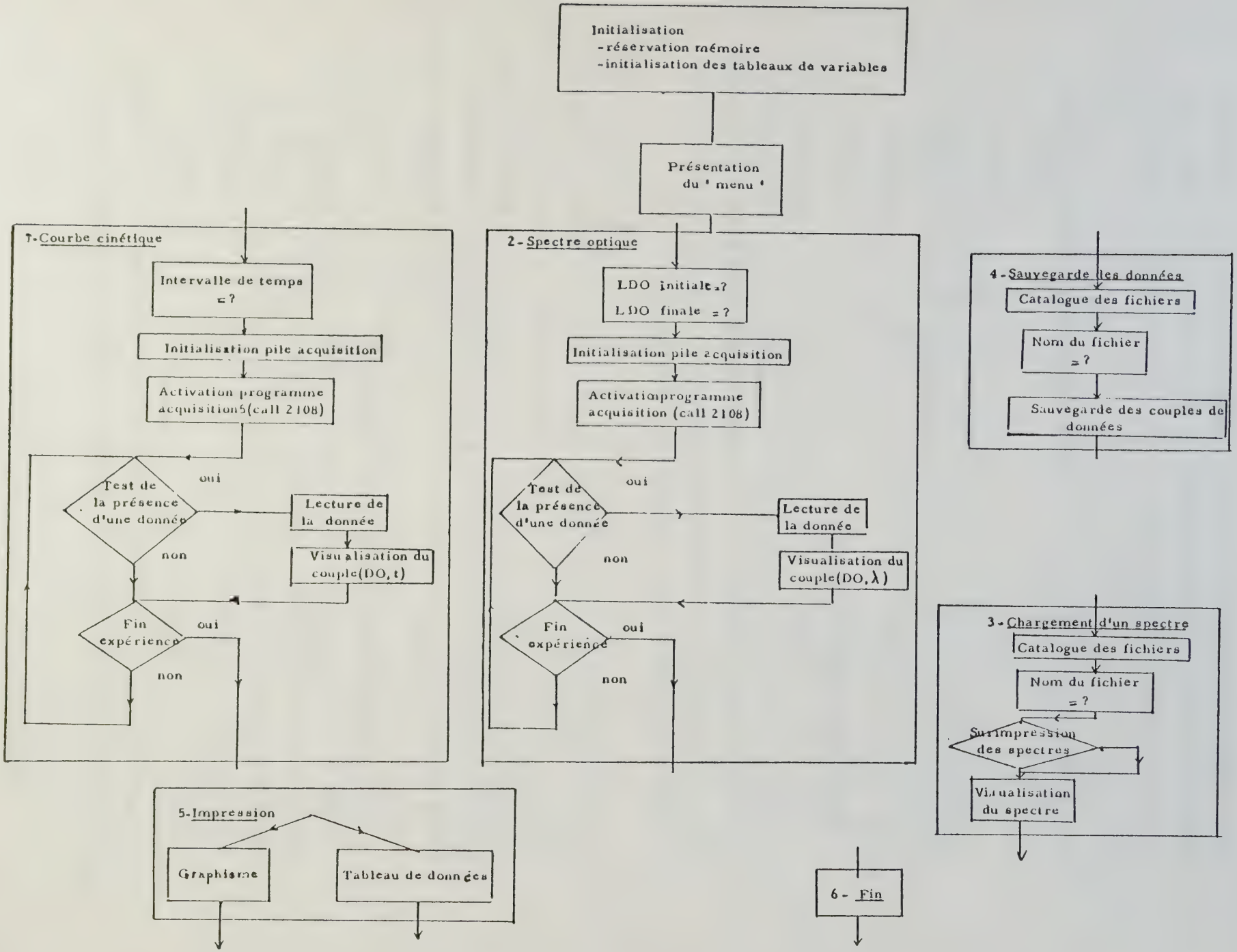


Fig. 9 - Organigramme du programme principal.

4.1.1 - Programme d'initialisation

Ce programme correspond à l'initialisation de l'interface, de la carte entrées/sorties et du programme d'acquisition.

Il faut pour pouvoir utiliser la carte entrées/sorties, programmer les diverses lignes des "ports" du PIA (annexe I). Les lignes du "port" A sont mises en entrée, cellesdu "port" B en sortie. Ensuite, on peut par l'intermédiaire de ce dernier, mettre à zéro le contenu des divers modules électroniques de l'interface comme les compteurs-décompteurs et les bascules A et B. De plus, il faut indiquer au microprocesseur l'endroit de la mémoire où se trouvera le programme d'acquisition,pour cela on charge la case mémoire à laquelle se branche le microprocesseur après une activation de la ligne $\overline{IRQ}$, avec l'adresse mémoire du début du programme d'acquisition. Pour l'Apple II, cette case mémoire a le numéro 3FE et 3FF (en hexadécimal). L'exécution de ce programme d'initialisation ne se fait qu'une fois au début de l'expérience, il est appelé par l'intermédiaire du programme BASIC.

4.1.2 - Programme d'acquisition

Ce programme permet le transfert du contenu des compteurs-décompteurs dans la mémoire centrale de l'Apple II. La transmission s'effectue par l'intermédiaire du PIA.

Il se compose de trois parties : une première sauvegarde les registres internes du microprocesseur dans l'état où ils se trouvaient à l'arrivée du signal d'interruption, la deuxième est consacréeau déroulement de l'acquisition, la troisième enfin concerne la restitution des registres internes du microprocesseur et la reprise du programme interrompu.

Lorsque la ligne d'interruption s'active, un 1 s'inscrit dans le troisième bit du registre d'état du microprocesseur. Ce dernier finit l'exécution de la dernière instruction et ne sauvegarde que le registre A et le pointeur de pile à la différence des autres microprocesseurs qui, eux, sauvegardent tous leurs registres internes. C'est pourquoi, on est obligé au début du programme d'interruption, d'ajouter les instructions qui permettent de le faire. En fait, on fait appel à un sous-programme du moniteur de l'Apple II qui sauve tous les registres internes (JSR SAUV). Les différents registres sont indiqués sur la figure 10.

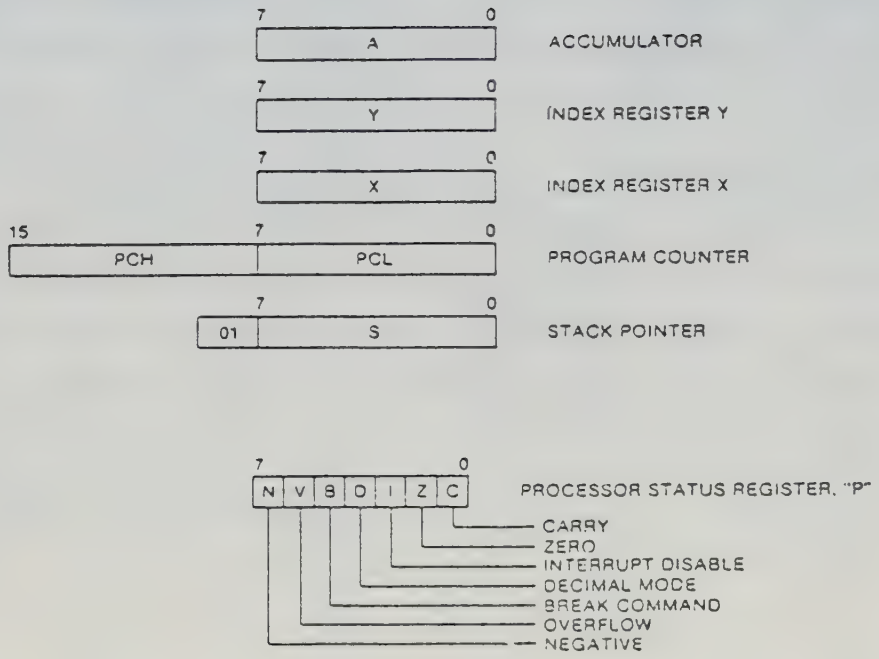


Fig. 10 - Détail des différents registres internes du 6502.

Après cette sauvegarde, il teste la présence d'une graduation devant le lecteur, et en cas d'absence, il donne l'ordre au compteur décompteur de décharger son contenu dans des registres tampons, et ensuite de l'envoyer en mémoire centrale de l'Apple II, à un endroit indiqué par la case mémoire appelé pointeur de la pile acquisition (fig. 11).
L'envoi de la donnée se fait en deux temps. En effet, celle-ci est codée sur 12 bits, grandeur incompatible avec celle du bus des données de l'Apple II qui lui est de 8 bits. C'est pourquoi, on la coupe en deux octets : un octet bas et un octet haut. On les transfert en deux fois par le même canal ("port A") l'un après l'autre sur le BUS de données. Le stockage de celle-ci est effectué dans une partie de la mémoire vive qu'on appelera pile acquisition. Celle-ci se compose de 256 octets. Elle peut se trouver n'importe où en mémoire, on a choisi de la mettre avant le programme BASIC. (fig.12)
Le format de chaque donnée comprend 3 octets : le premier dit de "marquage", soit un 1 lorsque les deux octets suivants contiendront une donnée, soit un 0 dans le cas contraire, le second l'octet bas, et le troisième l'octet haut. Ils sont mis à la suite les uns des autres, et lorsque leur nombre dépasse 256, on repart à l'adresse du début de la pile en écrasant les données obtenues auparavant. C'est pourquoi, le temps de lecture de cette pile acquisition faite par le programme BASIC et la fréquence d'acquisition doivent être accordés, on a pu ainsi obtenir pendant des essais, une fréquence d'acquisition de l'ordre de 500 microsecondes sans perte d'information. Mais comme la fréquence de notre système est beaucoup moins rapide, soit de l'ordre de quelques dizaines de secondes entre chaque acquisition, cette perte d'information est quasi nulle.

A chaque lecture d'une donnée par le programme principal, on fait une mise à zéro des contenus mémoires qu'elle occupait. On peut stocker jusqu'à 85 données dans la pile sans lecture par le programme principal.

Après stockage de la donnée dans la pile acquisition, le pointeur de cette pile est réactualisé ; c'est-à-dire que le contenu de la case mémoire qui indique l'endroit où se trouve la dernière donnée de la pile acquisition est augmenté de trois. Enfin, les registres internes du microprocesseur sont restitués par un sous-programme du moniteur Apple II (JSR RESTOR). Ensuite, l'exécution du programme BASIC repart là où elle avait été interrompue.

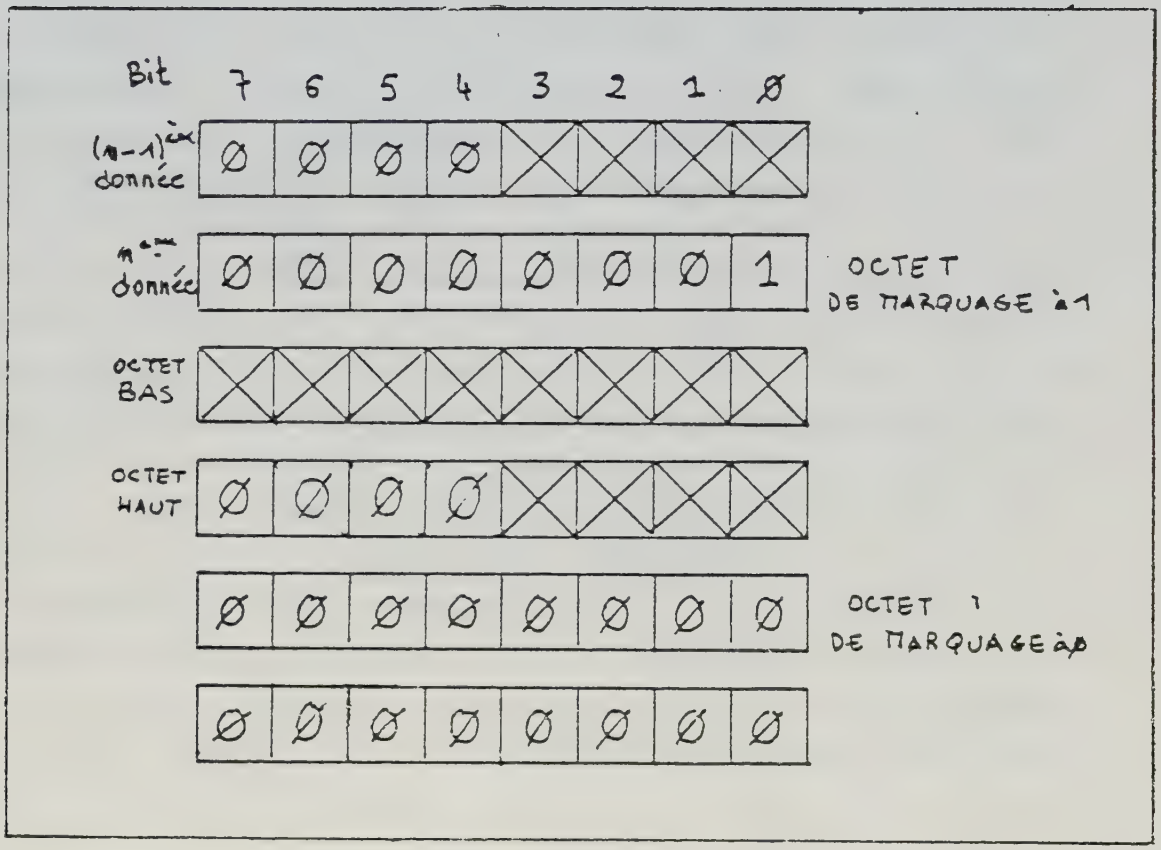


Fig. 11 - Format des données en pile acquisition.

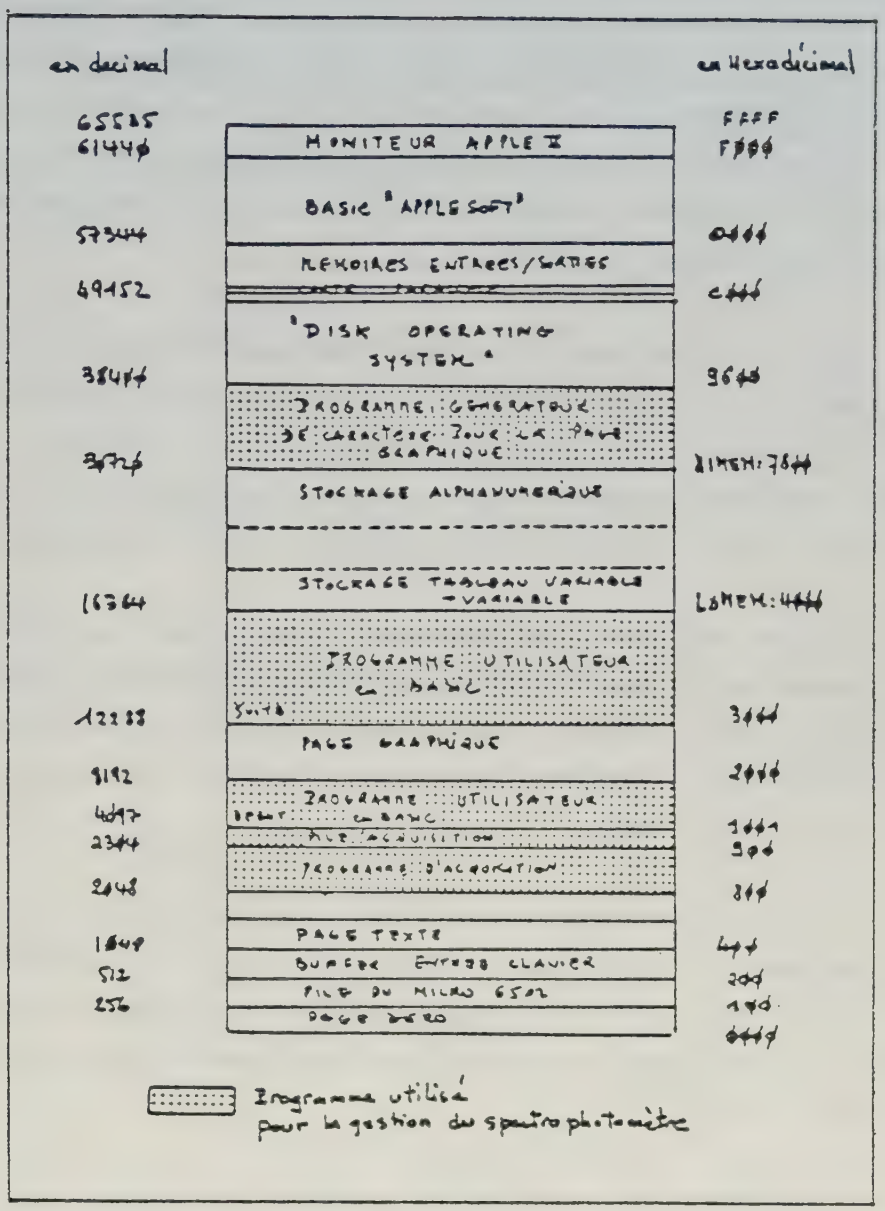


Fig. 12 - Schéma de la disposition des divers programmes en mémoire centrale de l'Apple II.

4.2) Programme principal de traitement de données

Celui-ci est en BASIC. Sa principale tâche est de rechercher dans la pile acquisition définie plus haut, la valeur binaire de deux octets correspondant à la densité optique et de les transformer en valeur décimale. De plus, le programme permet de visualiser la courbe obtenue sur le moniteur vidéo de l'Apple II pendant l'expérience. Deux sortes de courbes peuvent être ainsi visualisées, soit un spectre optique : mesure de la densité optique en fonction de la longueur d'onde $DO = f(\lambda)$, soit une courbe cinétique : mesure de la densité optique en fonction du temps pour une valeur de longueur d'onde donnée $DO = f(t)$.

Dans le premier cas, il suffit d'indiquer la longueur d'onde initiale et finale. Par programmation, la valeur de cette dernière est connue à chaque acquisition d'après un tableau contenu en mémoire. La longueur d'onde est ainsi associée à la valeur de la densité optique correspondante. Ce couple (DO, λ) est visualisé sur l'écran dans un graphique.

Pour une expérience de cinétique, le défilement en longueur d'onde du spectrophotomètre étant arrêté, on utilise une horloge externe qui envoie des impulsions directement sur la ligne d'interruption $\overline{IRQ}$. Dans ce cas, on courcircuite le système logique qui décide de la prise de la mesure dans le cas d'un défilement.

Il suffit simplement d'être entre deux graduations pour ne pas bloquer le programme d'interruption. Compte tenu du temps nécessaire à la réaction de la mécanique du spectrophotomètre, le temps minimum entre deux lectures est de l'ordre de la dizaine de secondes. Dans ce cas, on visualise alors le couple (DO, t).

Le programme est structuré en plusieurs parties qui correspondent au "listing" représenté sur la figure 13 : une première est consacrée à l'acquisition d'une courbe cinétique, une seconde partie permet l'acquisition d'un spectre optique, une troisième sauvegarde les valeurs obtenues durant une expérience sur disquette, une quatrième correspond au chargement de ces valeurs dans le microordinateur à partir d'une disquette et une dernière à l'impression des résultats soit sous forme graphique, soit sous forme de tableau de valeurs. Préalablement, un sous-programme d'intilialisation (voir plus haut) a été exécuté.

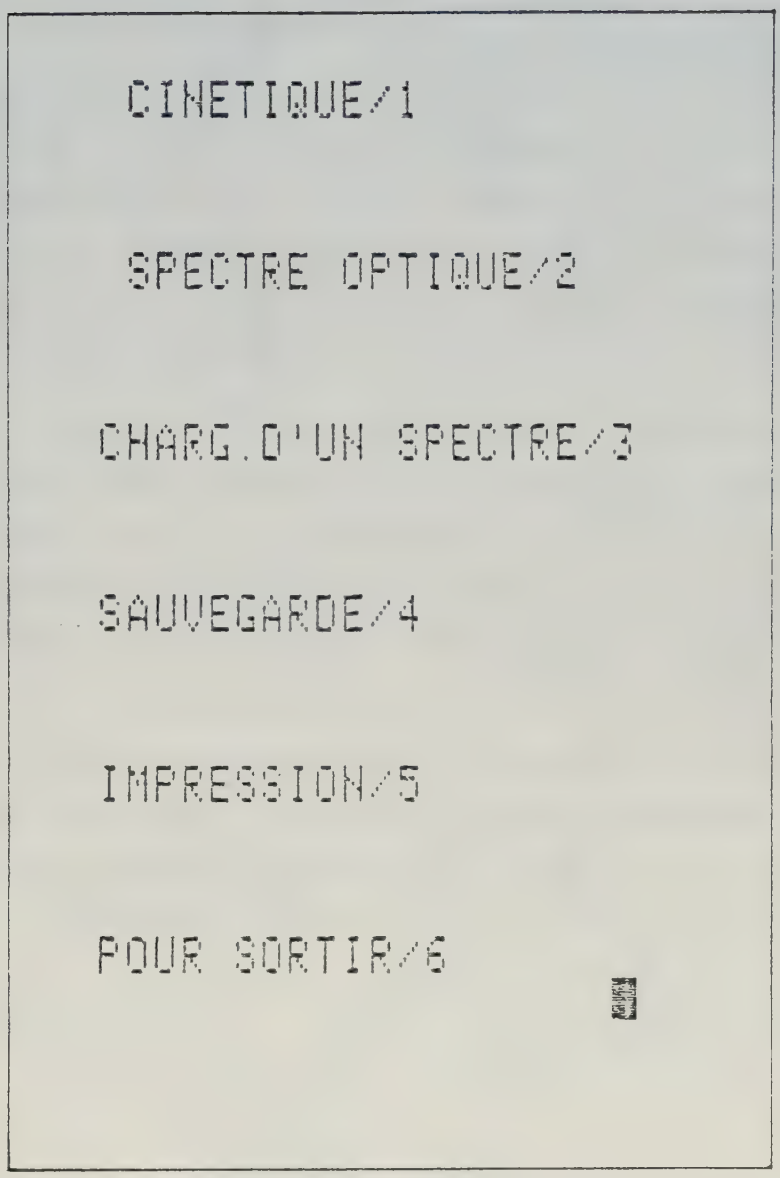


Fig. 13 - Visualisation du "menu" présenté par le programme.

Le programme est composé d'un grand nombre de sous-programmes auxquels les différentes parties font appel. La figure (14) montre la structure du programme. Les rectangles représentent les différentes options proposées. Les parties ovales représentent ces divers sous programmes. Nous pouvons remarquer qu'il existe un grand nombre d'interactions entre ces divers modules. Plusieurs sous programmes sont communs aux différentes parties principales. La disposition des différents programmes en mémoire de l'Apple II est représentée sur la figure 12.

Selon le choix, on peut ainsi relever un spectre d'absorption optique, courbe cinétique, sauvegarder les résultats sous la forme d'un fichier nominatif, puis le recharger pour le visualiser sur l'écran du moniteur TV. D'autres modules peuvent être facilement ajoutés à ceux existant comme la soustraction ou l'addition de spectre, ou normalisation, ou calcul de surface de pic. Le listing du programme se trouve en annexe II .

La difficulté principale dans la mise au point d'un tel programme est surtout due au langage même. En effet, le BASIC étant un langage simple, conçu pour s'initier à la programmation, il permet d'écrire assez rapidement un programme. Mais son manque de structure dans l'écriture et dans son organisation ne permet pas d'écrire facilement des programmes longs et compliqués.

L'adjonction ultérieure au microordinateur d'une extension mémoire de 16 K octets et d'une carte comprenant un Z80 donnera accès aux langages PASCAL et FORTRAN. Ceux-ci permettront de développer des programmes plus complexes par l'emploi de sous programmes indépendants.

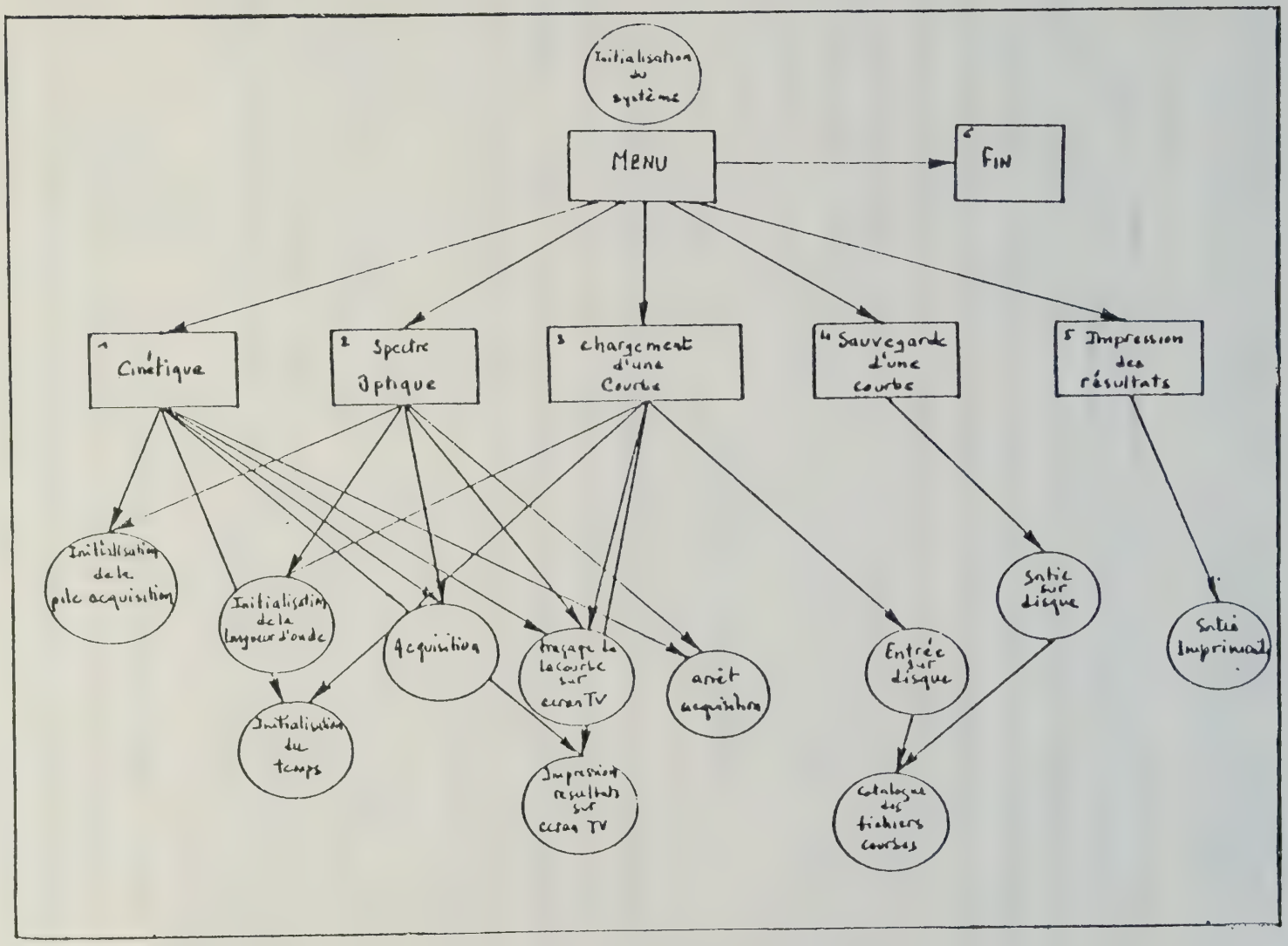


Fig. 14 - Structure du programme principal (écrit en BASIC).

IV - RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

1. REDUCTION DE L'ION URANYLE SUR L'ELECTRODE TRANSPARENTE RVC EN MILIEU $HClO_4$ 1N

En réalisant cette expérience, nous voulions d'abord, montrer que l'utilisation du carbone vitreux réticulaire comme matériau de base pour une électrode optiquement transparente était possible et que les différents spectres pourraient être envoyés sur le microordinateur Apple II à l'aide de l'interface mise au point au laboratoire. Puis nous voulions à partir des spectres, déterminer le potentiel apparent des couples oxydo-réducteurs des lanthanides et actinides dans les conditions expérimentales choisies. Nous avons étudié la réduction de l'uranium VI en milieu HCl 1M et ensuite en milieu $HClO_4$ 1M que nous savons peu complexant.

1.1) - Préparation de la solution

La solution de chlorure d'uranyle (<0,5M) en solution dans l'acide chlorydhrique molaire a été préparée à partir d'uranium métallique. Après attaque d'un morceau de métal par HCl 12M, nous avons filtré la solution obtenue et dilué cette dernière jusqu'à obtenir un pH égal à 1. Ensuite, on ajoute HCl 1M pour obtenir une concentration en uranium de l'ordre de 0,5 M molaire.

La solution de perchlorate d'uranyle a été préparée de la même façon en attaquant un morceau métallique d'uranium par une solution d'acide perchlorique concentré (10,5M) après un léger chauffage de la solution. Celle-ci est convenablement diluée pour obtenir le perchlorate d'uranyle 0,5 molaire en milieu $HClO_4$ 1M.

Dans les deux cas, avant de dissoudre l'uranium métallique, nous avons attaqué la pellicule d'uranium qui se trouvait en surface, par une solution d'acide nitrique concentrée. Le métal est ensuite lavé à l'alcool et séché.

1.2) - Résultats expérimentaux.

Les spectres optiques des deux valences IV et VI de l'uranium en solution aqueuse sont bien connus et facilement identifiables. En effet, les bandes d'absorption optique possèdent des coefficients d'absorption très voisins, et elles sont très distinctes, ce qui permet une caractérisation univoque des espèces en solution.

Nous pouvons ainsi observer l'évolution des espèces IV et VI et, en fonction du potentiel établi sur l'électrode de travail (voir fig. 15). Ces spectres ont été relevés après l'équilibre électrochimique. Les premières expériences ont porté sur l'ion uranyle en solution chlorhydrique molaire. Toutefois, dans ce cas, la valence IV n'est pas stable car la présence de chlore, se dégageant à l'anode, l'oxyde à la valence VI au fur et à mesure de sa formation. C'est pourquoi, nous avons choisi un milieu moins complexant et oxydant. Mais pour cela, il a fallu isoler l'électrode de référence Ag/AgCl qui ne peut être utilisée qu'avec une solution contenant des ions Cl^- par une jonction à fils d'amiante.

1.3) - Interprétation des résultats

Pour une réaction électrochimique du type :

$$M_{ox} + ne^- \rightleftharpoons M_{red}$$

produite par un potentiel imposé E à l'électrode de travail, on sait que :

$$E = Eo + \frac{0,059}{n} \log \frac{[M_{ox}]}{[M_{red}]}$$

- E_o est le potentiel normal du système M_{ox}/M_{red} si on confond l'activité thermodynamique et la concentration.
- $[M_{ox}]$ est la concentration de l'espèce oxydée à l'électrode.
- $[M_{red}]$ est la concentration de l'espèce réduite à l'électrode.
- n est le nombre d'électrons échangés au cours de la réaction.

Nous pouvons par un calcul donné en annexe III, substituer le rapport des concentrations des espèces électroactives par le rapport des densités optiques qui sont les grandeurs physiques dont nous disposons en relevant un spectre optique. On a, à une longueur d'onde donnée :

$$\frac{[M_{ox}]}{[M_{red}]} = \frac{A_{red} - A_M}{A_M - A_{ox}}$$ où A_{red} est la densité optique du mélange totalement réduit

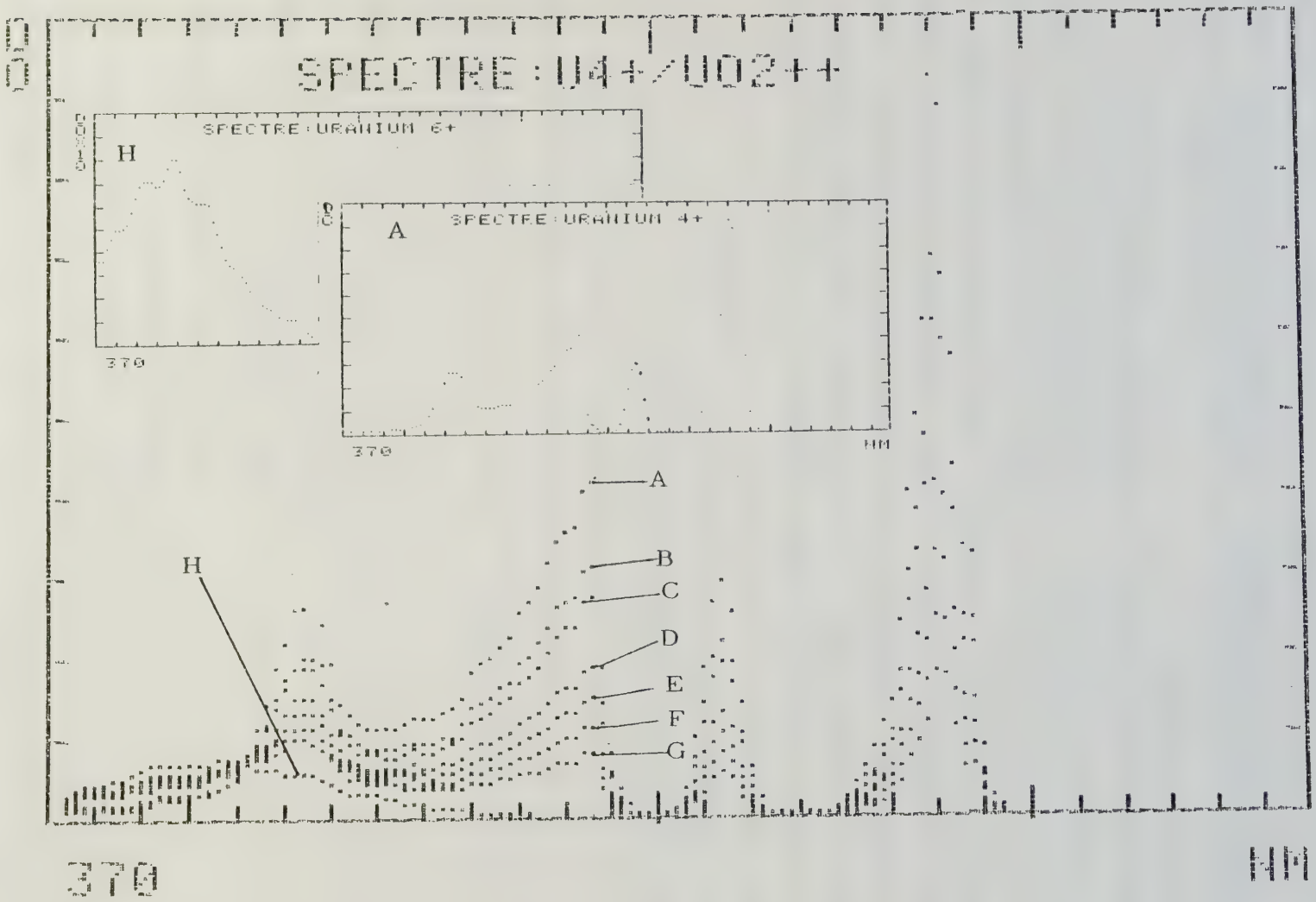


Fig. 15 - Spectres du couple U^{4+}/UO_2^{2+} en fonction du potentiel.

A) Totalement réduit ; B) - 100 mV ; C) - 80 mV ;

D) - 60 mV ; E) - 50 mV ; F) - 40 mV ; G)- 25 mV ;

H) Totalement oxydé.

A_{ox} est la densité optique du mélange totalement oxydé

A_M est la densité optique du mélange à un potentiel E

Dans ces conditions, on peut mettre la loi de NERNST sous la forme :

$$E = E'_0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{A_{red} - A_M}{A_M - A_{ox}}$$

Si on trace la courbe E en fonction de $\log \frac{A_{red} - A_M}{A_M - A_{ox}}$, on obtient une droite dont la pente est proportionnelle à l'inverse du nombre n d'électrons échangés et dont l'ordonnée à l'origine donne le potentiel E_0' apparent pour le couple M_{ox}/M_{red}. D'après la droite expérimentale (fig. 16) correspondant à la réduction de la valence VI de l'uranium, on obtient une pente de 60 mV environ et d'une ordonnée à l'origine de - 57 mV (par rapport à Ag/AgCl), soit 170 mV (E.N.H.). D'après le diagramme des potentiels de réduction standard de l'uranium (24) $UO_2^{2+} \xrightarrow{+0,17} UO_2^{+} \xrightarrow{+0,38} U^{4+}$ (+0,27 de UO_2^{2+} à U^{4+}), la réduction de U(VI) ne conduit dans nos conditions expérimentales qu'à U(V) qui dismute en milieu acide suivant l'équilibre :

$$2\ U(V) \longrightarrow U(VI) + U(IV).$$

Chaque spectre étant relevé après que l'équilibre soit établi, on obtient globalement la réduction de l'uranium hexavalent en tétravalent, soit le transfert d'un électron par électrochimie et ensuite la dismutation de l'uranium (V).

La pente de la droite correspondrait donc à l'échange d'un électron et le potentiel E'_0 apparent serait celui du couple VI/V de l'uranium en accord avec celui donné par Morss (24).

2. REDUCTION DE LA VALENCE III DE L'EUROPIUM EN MILIEU $HClO_4$ 10^{-3}N SUR LE RVC

2.1) Préparation de la solution

La solution de perchlorate d'europium (III) a été préparée à partir de l'oxyde d'europium Eu_3O_2 en attaquant celui-ci à chaud par $HClO_4$ 10,5N. La solution est chauffée jusqu'à évaporation. Le résidu est repris par une solution d'acide perchlorique 10^{-2}M pour obtenir un pH de 2,3 afin d'éviter la formation d'hydroxyde. La solution ainsi préparée correspond à une solution 10^{-3}M en europium et 10^{-2}M en $HClO_4$.

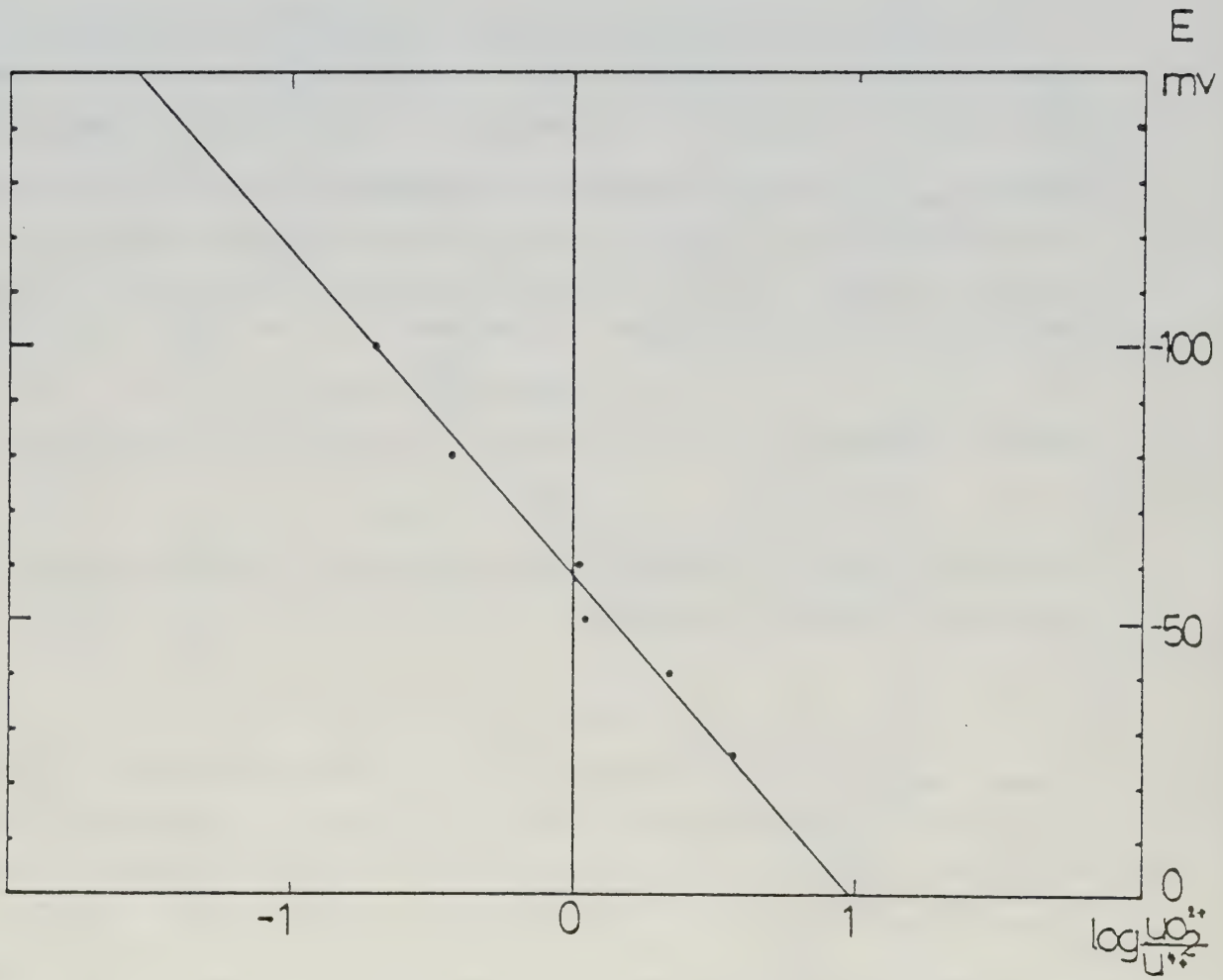


Fig. 16 - Variation de E = f(log UO_2^{2+}/U^{4+}).

2.2) - Résultat expérimental

Nous voulions savoir s'il était possible pour cet élément dont le potentiel normal du couple II/III est négatif (-0,35V) d'obtenir l'état bivalent. Nous avons effectivement obtenu cette valence en imposant à l'électrode de RVC un potentiel de - 800 mV dont nous voyons un spectre sur la figure 17. Cependant, nous n'avons pas été plus loin dans nos investigations en raison de la difficulté rencontrée pour le relevé des spectres. En effet, les bandes d'absorption, très différentes pour les ions Eu^{3+} et Eu^{2+}, se trouvent pour l'état bivalent dans l'ultraviolet entre 200 et 340 nm, ce qui est pour notre appareil les limites de mesure. C'est pourquoi, il ne nous a pas été possible d'évaluer le potentiel oxydo-redox du couple II/III. Mais nous avons pu observer la relative stabilité de l'électrode de RVC à des potentiels négatifs. Nous avons pu aller jusqu'à -1,0 volt sans trop de dégagement gazeux.

3. OXYDATION ET REDUCTION DU CERIUM EN MILIEU K_2CO_3 5.5M

Nous avons entrepris l'étude du comportement du couple III/IV du cérium en milieu carbonaté car on sait que les valences IV sont fortement complexées par ce milieu et donc stabilisées. De plus, comme le comportement électrochimique du cérium est très voisin de celui du berkélium, nous désirons préciser les conditions expérimentales à mettre en oeuvre pour des recherches ultérieures sur les ions actinides.

3.1) - Préparation des solutions

La solution de cérium III en milieu carbonate K_2CO_3 est préparée à partir de sulfate céreux en poudre. Pour cela, on dissout une quantité connue de sels céreux dans quelques centimètres cubes d'eau. On ajoute quelques gouttes de potasse concentrée pour obtenir un précipité d'hydroxyde. Celui-ci est ensuite dissout dans une solution K_2CO_3 5.5M. La solution est environ 10^{-3}M en cérium et son pH est de 11 .

3.2) - Résultats expérimentaux

Nous avons effectués diverses expériences de réduction du Ce(IV) et d'oxydation du Ce(III), ce qui a permis de tracer la série de spectres que nous avons reportés sur la figure (18). Ces spectres montrent les variations des concentrations des valences III et IV en solution en fonction du potentiel en observant les variations d'intensité de la bande très caractéristique du cérium tétravalent située entre 250 et 350 nm.

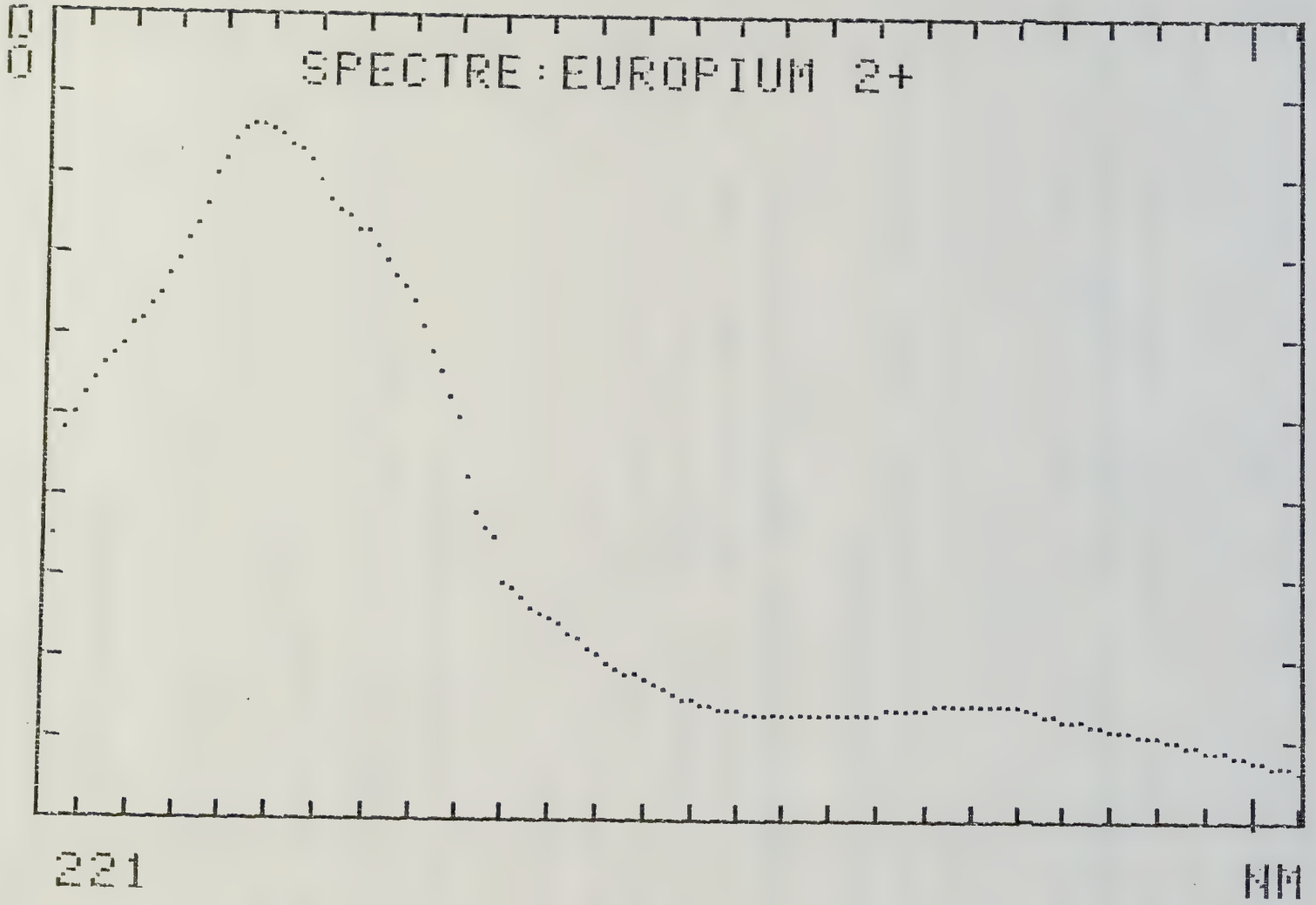


Fig. 17 - Spectre optique d'une solution d'europium II en solution perchlorique 10^{-2} N.

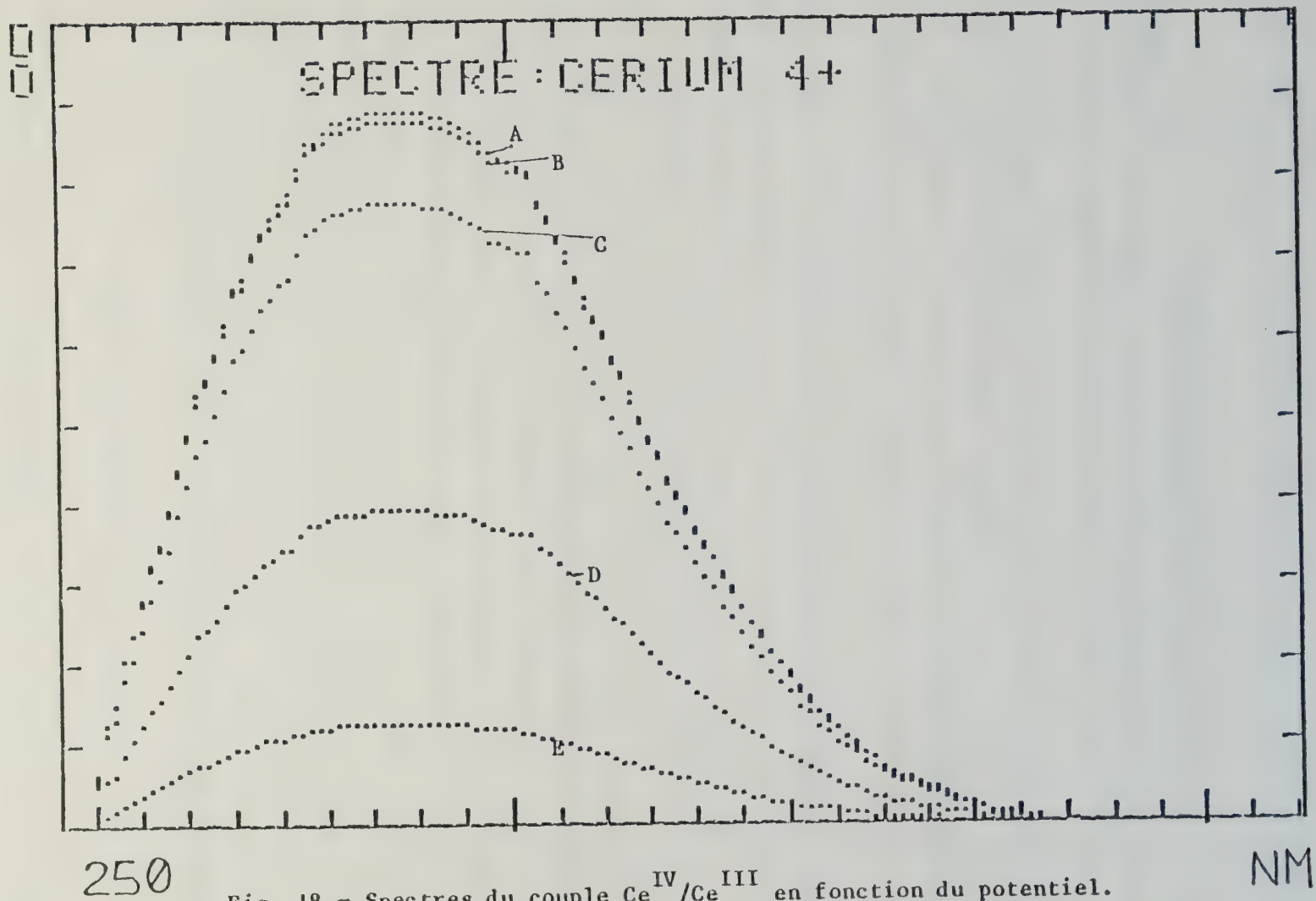


Fig. 18 - Spectres du couple Ce^{IV}/Ce^{III} en fonction du potentiel.
A) 0 volt ; B) - 0,1 V ; C) - 0,15 V ; D) - 0,20 V ;
E) - 0,25 V.

De plus, nous avons relevé les courbes cinétiques correspondant à la réduction de la valence IV à-0,80 volt (fig.19a) et à l'oxydation de la valence III à + 0,100 volt (fig.19b).

3.3) - Interprétation des résultats expérimentaux

Nous avons tracé la droite correspondant aux variations de $\log \frac{A_{CeIV} - A}{A - A_{CeIII}}$ avec le potentiel, A étant la densité optique du mélange au potentiel E.

La pente de cette droite est de 0,06V et la valeur déduite pour E (fig. 20) est de-0,2 volt (par rapport à Ag^+/Ag) soit 0,03 volt (N.H.E.). Le nombre d'électrons échangé durant la réaction électrochimique est égal à 1. Cela montre que la réaction redox est réversible dans nos conditions expérimentales

Quant au potentiel apparent obtenu, soit 0,03V (N.H.E.), il est très décalé par rapport au potentiel normal (+1,74V) admis dans la littérature (17). Nous savons qu'en milieu K_2CO_3, les valences IV sont très complexables ce qui explique en partie ce décalage. D'après J. Dumonceau (19) les complexes trivalents des lanthanides sont tétracarbonatés du type $Ln(CO_3)_4^{5-}$, nous pouvons donc faire l'hypothèse que le complexe formé avec le cérium aurait la structure $Ce(CO_3)_4^{5-}$ avec une constante de formation estimée à log β_{IV} = 14.7 d'après les variations de log β_{IV} avec Z. Quant au cérium tétravalent, il est plus difficile de prévoir la forme complexe qu'il peut prendre en milieu carbonate. On peut la supposer proche de celle des complexes carbonatés du thorium et de l'hafnium, qui ont été étudiés par J. Dervin (20). On sait que ceux-ci peuvent avoir des stoechiométries différentes suivant la concentration en carbonate et le pH. On peut par comparaison avec le thorium estimer que les complexes du cérium peuvent être de la forme $[[Ce(CO_3)_5]_m(OH)_x]^{-6m-x}$ et de tels complexes auraient des constantes de formation β_{IV} allant de 10^{+29} à 10^{+27} selon les valeurs de m et x.

Si on fait l'hypothèse d'une réaction de la forme:

$$CO_3^{2-} + \frac{x}{m} OH^- + Ce^{III}(CO_3)_4^{5-} + \frac{x}{m} OH^- + CO_3^{2-} \rightleftharpoons \frac{1}{m} \left[(Ce^{IV}(CO_3)_5)_m(OH)_x\right]^{-6m-x} + e^-$$

l'expression de E est :

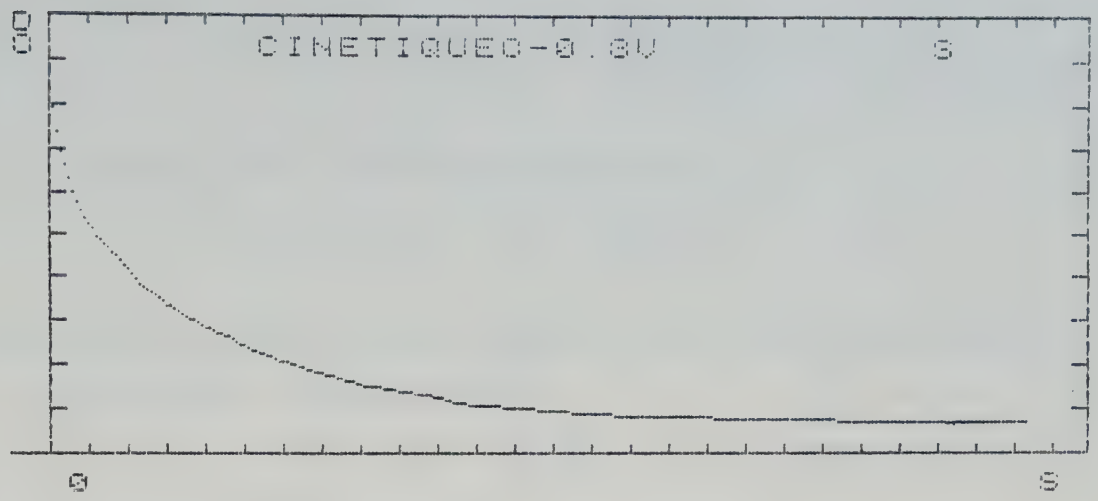


Fig. 19a - Cinétique de la réduction du cérium IV prise à 310 nm.

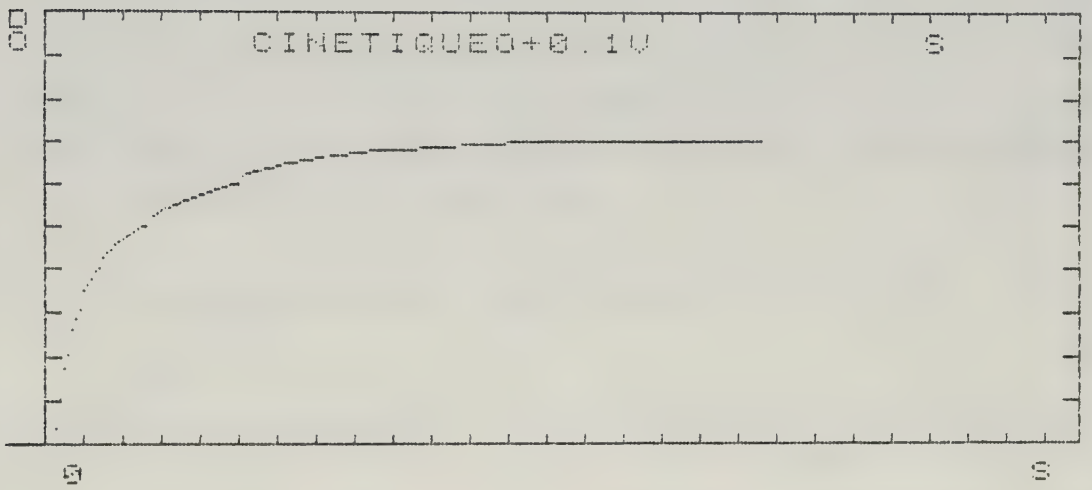


Fig. 19b - Cinétique de l'oxydation du cérium III prise à 310 nm.

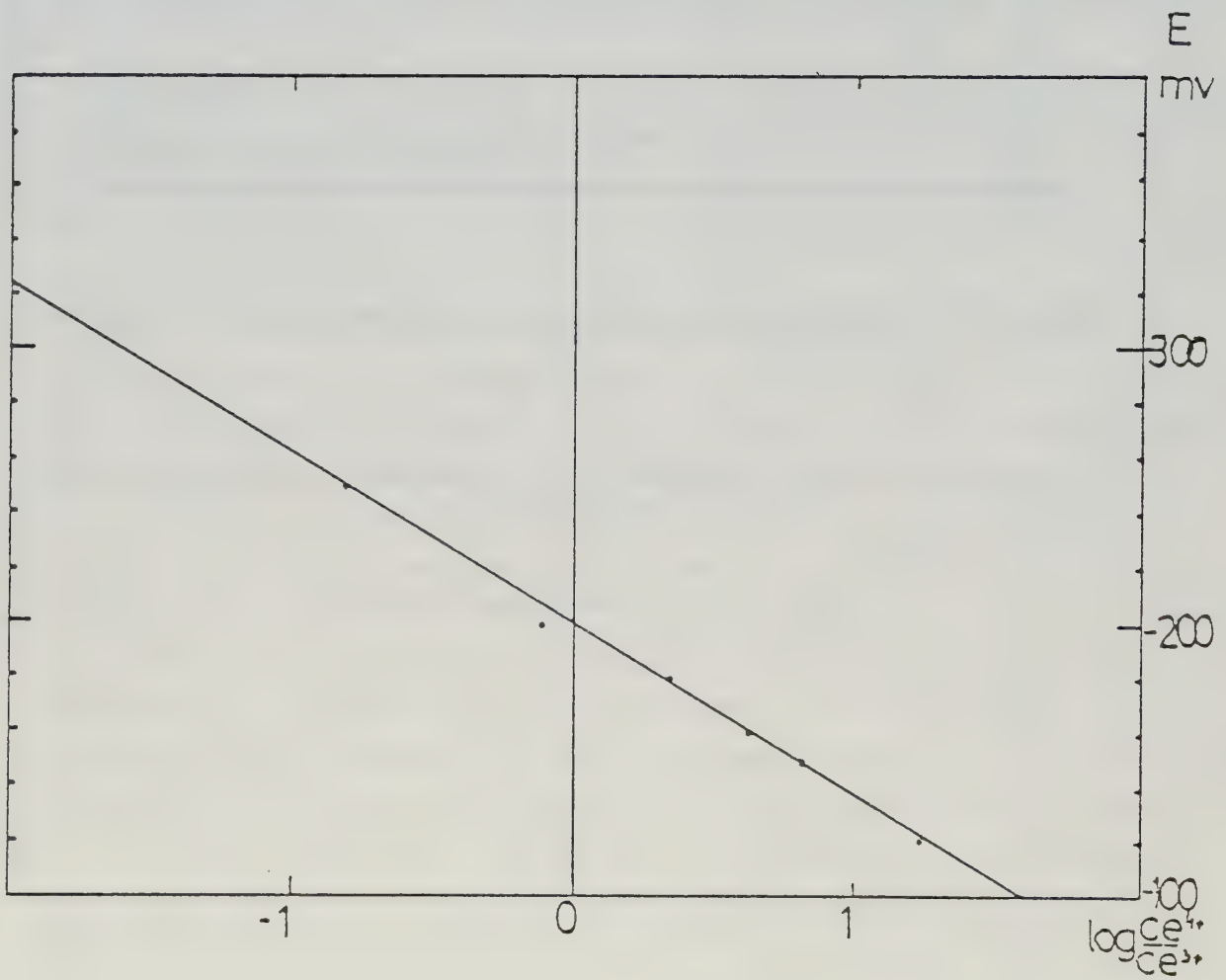


Fig. 20 - Variation de E = f(log Ce^{4+}/Ce^{3+}).

$$E = E_o + \frac{0,059}{1} \log \left[\frac{(Ce^{IV}(CO_3)_5)m\ (OH)_x]^{-6m-x}}{[OH]^{x/m}[Ce^{III}(CO_3)_5^{7-}][CO_3^{2-}]} \right]^{1/m}$$

D'après les deux relations de complexation :

$$Ce^{III} + 4CO_3^{2-} \quad K_1 \quad Ce(CO_3)_4^{5-}$$

$$Ce^{IV} + 5CO_3^{2-} + x/m(OH^-) \quad K_2 \quad \frac{1}{m} [(Ce^{IV}(CO_3^{2-})_5)m(OH)_x]^{-6m-x}$$

On obtient la relation suivante :

$$E = E_o + 0,059 \log \frac{K_2}{K_1} + 0,059 \text{ Log } \frac{Ce^{IV}}{Ce^{III}}$$

et pour $\log \frac{Ce^{IV}}{Ce^{III}} = 0$, le potentiel apparent E'_o serait

$$E'_o = E_o + 0,059 \log \frac{K_2}{K_1}$$

avec $\log K_2 = + 29 \quad \log K_1 = + 14,7$

on obtient $E'_o = 0,03 + 0,059 \quad (29 - 14,7) = 0,87$ volt

La surtension observée expérimentalement est de 1,70 V et la différence de ces deux surtensions pourrait s'interpréter par l'existence de complexes plus forts dans le cas du cérium tétravalent et plus vraisemblablement à l'existence de phénomènes cinétiques.

3.4 - Approche cinétique de la réaction d'oxydo-réduction

Le développement des électrodes transparentes a largement facilité l'étude des espèces intermédiaires des réactions électrochimiques. Ainsi Kuwana et ses collaborateurs (21) ont montré la possibilité de déterminer les constantes de réaction à l'aide des courbes d'absorption relevées en fonction du temps pour un potentiel donné établi à l'électrode de travail. Différents mécanismes de réaction ont pu être ainsi établis (9,20).Pour un potentiel établi sur l'électrode de RVC tel que l'espèce étudiée soit formée, nous avons relevé les courbes de la figure 21 . Il a été montré (21,22) que la densité optique A(t) de l'espèce qui se forme par transfert de charge est donnée par l'expression suivante pour une grille :

$$A(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \varepsilon C_o D^{1/2} t^{1/2}$$

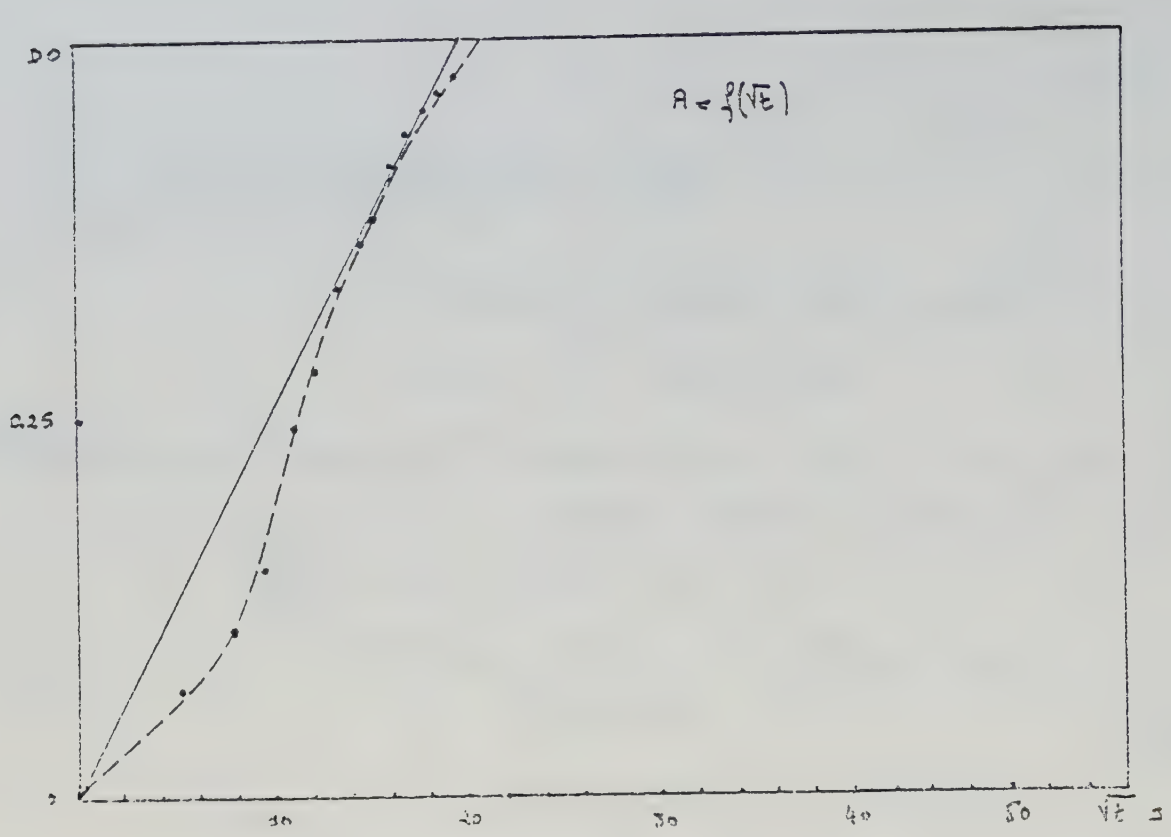


Fig. 21a - Variation de A(t) = f($\sqrt{t}$) pour E = + 100 mV.

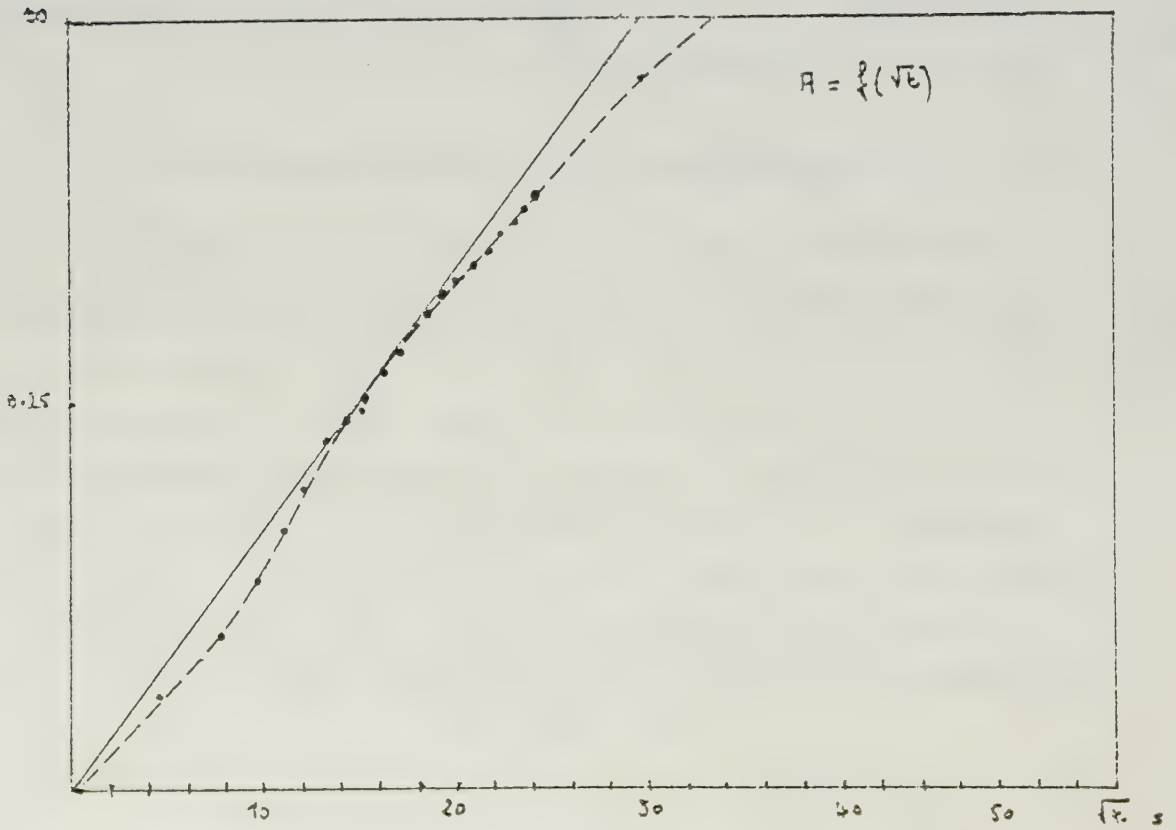


Fig. 21b - Variation de A(t) = f($\sqrt{t}$) pour E = - 800 mV.

Toute déviation à cette loi implique qu'une réaction chimique homogène suit l'étape du transfert de charge. Et c'est en analysant cette déviation normalisée de la densité optique $A_N(t) = A(t)\ \sqrt{\pi}/2\varepsilon C_0 D_a^{1/2}$ en fonction du logarithme de t que l'on peut espérer déduire les mécanismes de réaction et estimer les diverses constantes de formation des produits intermédiaires. Nous avons donc tracé les variations expérimentales de la densité optique A(t) en fonction de $\sqrt{t}$ ainsi que celles de la droite correspondant à un transfert de charge (fig. 21). D'après ces courbes, les renseignements cinétiques intéressants proviendraient des petites valeurs de $\sqrt{t}$, mais avec le spectrophotomètre dont nous disposons, des mesures de densité optique ne peuvent être obtenues dans ces conditions. En effet, les différences entre D.O mesurées et D.O. correspondant à la droite en log de T doivent être connues avec précision pour permettre l'interprétation des courbes cinétiques.

V - CONCLUSION

L'objet du travail de cette thèse a essentiellement été de réaliser un ensemble de spectroélectrochimie informatisé à partir d'un spectrophotomètre classique d'une électrode de travail optiquement transparente de carbone vitreux réticulaire d'un potentiostat, et enfin d'un système informatique dont l'organe de calcul est un microordinateur Apple II.

L'informatisation de l'ensemble de spectroélectrochimie a nécessité :

- le choix et la mise en place des capteurs (lecteur optique et codeur optique pour la largeur d'onde et la densité optique)
- la réalisation et la mise au point de l'interface
- l'écriture des programmes tant en langage machine qu'en BASIC pour l'acquisition et le traitement des données (visualisation, stockage sur disque, impression).

De cet ensemble, nous avons réalisé l'acquisition des spectres provenant du spectrophotomètre ainsi que celle des courbes cinétiques. L'automatisation complète du spectrophotomètre doit être réalisée prochainement.
La commande automatique de la montée et de la descente en potentiel du potentiostat est en cours d'élaboration, les programmes étant déjà écrits.

Il s'agit donc essentiellement d'un travail instrumental. Le bon fonctionnement de l'appareillage ainsi que des programmes d'acquisition ont été vérifiés à partir de quelques études sur la réduction de UO_2^{2+} et sur les couples Eu(II)/Eu(III) et Ce(III)/Ce(IV). Le choix de ces couples et les conditions expérimentales retenues, notamment pour le cérium, en milieu basique et fortement complexant (K_2CO_3 5.5 M) n'a pas été arbitraire.

Les résultats obtenus dans le cas de l'uranium s'interprèteraient par la réduction en milieu acide $HClO_4$ 1 M de UO_2^{2+} en UO_2^{+} suivie d'une dismutation rapide de U(V). Pour le couple Ce(III)/Ce(IV) en milieu K_2CO_3 5.5 M, la réaction est réversible et le potentiel apparent est déplacé de 1,70 V par rapport au potentiel normal. Par conséquent, on peut prévoir qu'il sera possible de préparer en milieu carbonate l'américium tétravalent et ainsi que d'autres tétravalents des actinides lourds.

Enfin, nous avons constaté que l'appareil de spectroélectrochimie que nous possédons ne pouvait absolument pas permettre d'obtenir des résultats sur les mécanismes de réaction. En effet, il faut pour avoir des informations cinétiques être capable de prendre un spectre dans un temps de l'ordre de la milliseconde, performance impossible avec un spectrophotomètre classique. C'est pourquoi, nous avons élaboré un projet de construction au laboratoire d'un système de prise rapide de spectre optique. Cet appareil totalement électronique, basé sur l'emploi de photodiodes pourra permettre le relevé d'un spectre de 20 nm à 1000 nm en moins d'une centaine de microsecondes. On pourrait ainsi suivre les variations d'absorption en fonction du temps de façon très précise. La partie logicielle permettant le traitement des données que nous avons développée pourrait être utilisée avec ce dispositif de prise ultra-rapide de spectres optiques. Ainsi pourraient être étudiées des espèces instables des lanthanides et des actinides.

BIBLIOGRAPHIE

(1) T. KUWANA, R.K. DARLINGTON, D.W. LEEDY, Anal. Chem. 36 (1964) 2043.

(2) T. KUWANA, W.R. HEINEMANN, Acc. Chem. Res. 9 (1976), 241.

(3) A. YILDIZ, P.T. KISSENGER, C.N. REILLY, Anal. Chem. 40 (1968) 1018.

(4) H.B. MARK Jr., B.S. PONS, Anal. Chem. (1966). 119.

(5) V.S. SRINIVASAN, T. KUWANA, J. Phys. Chem. 72 (1968) 1144.

(6) A. PROSTAK, H.B. MARK Jr., W.N. HANSEN, J. Phys. Chem. 72 (1968) 2576.

(7) T. OSA, T. KUWANA, J. Electroanal. Chem. 22 (1969) 389.

(8) W. von BENKEN, T. KUWANA, Anal. Chem. 42 (1970) 1114.

(9) N.R. ARMSTRONG, A.W.C. LIN, M. FUJIHIRA, T. KUWANA, Anal. Chem. 48 (1976) 741.

(10) M. PETEK, T.E. NEAL, R.W. MURRAY, Anal. Chem. 43 (1971) 1069.

(11) D.E. HOBART, K. SAMHOUN, Inorg. Nucl. Chem. Letters 16 (1980) 321.

(12) R.W. MURRAY, W.R. HEINEMANN, W. O'DOM, Anal. Chem. 39 (1967) 1666.

(13) V.E. MAMANTOV, G. NORVELL, Anal. Chem., 49 (1977) 1470.

(14) M.L. MEYER, T.P. De ANGELIS, W.R. HEINEMANN, Anal. Chem. 49 (1977) 602.

(15) M.L. MEYER, T.P. De ANGELIS, J.F. GOELZ, Anal. Chem. 47 (1975) 1364.

(16) Chemotronics International Inc., Ann. Arbor, M.I.

(17) L.R. MORSS, Chem. Rev. 76 (1976) 827.

(18) T.P. De ANGELIS, W.R. HEINEMANN, J. Chem. Educ. 53 (1976) 594.

(19) J. DUMONCEAU, Doctorat d'Etat, Reims 1979.

(20) J. DERVIN, Doctorat d'Etat, Reims 1972.

(21) CHIA YU LI, G.S. WILSON, Anal. Chem. 45 (1973) 2370.

(22) J.W. STROJEK, T. KUWANA, J. Electroanal. Chem. 16 (1968) 471.

(23) J.W. STORJEK, T. KUWANA, S.W. FELBERG, J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 1353.

(24) L.R. MORSS, "The chemistry of actinide elements", Chap. XVII : Thermodynamic properties, Ed. J.J. Katz et G.T. Seaborg (à paraître).

A N N E X E 1

DESCRIPTION ET FONCTIONNEMENT DU P.I.A.

EFCIS

Circuits Intégrés MOS THOMSON-EFCIS

MOS MOS MOS MOS MOS MOS MOS MOS MOS MOS MOS

EF6821
(1 MHz)
EF68A21
(1,5 MHz)
EF68B21
(2 MHz)

Ancienne appellation : SFF9-6821

INTERFACE ADAPTATEUR POUR PERIPHERIQUES

Le circuit EF6821 fournit un moyen universel d'interface des appareils périphériques avec un microprocesseur EF6800. Ce circuit interface le MPU avec les périphériques par deux bus de données 8 bits bidirectionnels et quatre lignes de contrôle. Aucune logique externe n'est nécessaire pour interfacer la plupart des périphériques.

La configuration fonctionnelle du PIA est programmée par le MPU pendant l'initialisation du système. Chacune des lignes de données vers la périphérie peut être programmée pour être utilisée soit en entrée, soit en sortie, et chacune des quatre lignes de contrôle/interruption peut être programmée pour un des modes de fonctionnement possibles. Ceci permet une grande souplesse dans l'utilisation du PIA.

- Bus de données bidirectionnel vers le MPU
- 2 bus de données bidirectionnels vers la périphérie
- 2 registres de contrôle programmables
- 2 registres de sens de transfert des données
- 4 lignes d'entrées d'interruption contrôlables individuellement, dont deux utilisables comme sorties pour le contrôle de la périphérie
- Lignes 3 états (haute impédance) et commande de transistors
- Interruptions contrôlées par programme et possibilité de masquage des interruptions
- Possibilité de contrôler des circuits CMOS sur la partie A des lignes vers la périphérie
- Possibilité de commander 2 charges TTL en sortie sur les parties A et B
- Compatible TTL
- Fonctionnement statique.

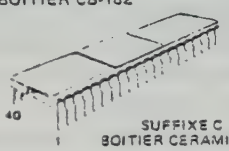
Vitesse	Circuit	Gamme de température
1.0 MHz	EF6821 C, P	0 à + 70°C
	EF6821 CV, PV	– 40 à + 85°C
Equ. MIL-STD-883B Equ. MIL-STD-883C	EF6821CMB EF6821CMP	– 55 à + 125°C
1.5 MHz	EF68A21 C, P	0 à + 70°C
	EF68A21 CV, PV	– 40 à + 85°C
2.0 MHz	EF68B21 C, P	0 à + 70°C

MOS

GRILLE SILICIUM - CANAL N

INTERFACE ADAPTATEUR POUR PERIPHERIQUES (PIA)

BOITIER CB-182

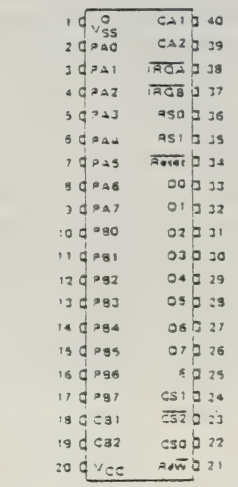


SUFFIXE C
BOITIER CERAMIQUE

SUFFIXE P
BOITIER PLASTIQUE

Différentes versions : voir dernière page

BROCHAGE



DS 9435R1 - F
1/11

EFCIS
FRANCE
45, av. de l'Europe
78140 VELIZY
Tel.: (1) 946 97 19
Telex 698866F

SIGNAUX DE LIAISON DU PIA AVEC LE MPU

Le PIA s'interface au processeur (MPU) EF6800 avec un bus de données 8 bits bidirectionnel, trois lignes de sélection de boîtier, deux lignes de sélection de registres, deux lignes de demande d'interruption, une ligne de lecture/écriture (R/$\overline{W}$) une ligne d'horloge (E) et une ligne de mise à l'état initial ($\overline{Reset}$). Ces lignes, associées avec la sortie VMA du EF6800, permettent un contrôle complet du PIA par le MPU. Le VMA peut être utilisé en combinaison avec une ligne d'adresse du MPU pour commander une entrée de sélection du boîtier (CS).

Bus de données bidirectionnel (D0-D7) – Les lignes de données bidirectionnelles permettent le transfert de données entre le MPU et le PIA. Les amplificateurs de sortie sont à trois états et restent en état haute-impedance sauf quand le MPU effectue une lecture du PIA. La ligne R/$\overline{W}$ est dans l'état lecture (état haut) quand le PIA est sélecté pour une opération de lecture.

Ligne d'horloge E (Enable) – L'impulsion d'horloge E est le seul signal de synchronisation fourni au PIA. La synchronisation de tous les autres signaux est faite à partir des fronts montants et descendants de l'impulsion E. Ce signal est généralement produit à partir de la phase Ø2 du MPU.

Entrée de Lecture/$\overline{Écriture}$ (R/$\overline{W}$: Read/$\overline{Write}$) – Ce signal est produit par le microoroceesseur pour spécifier le sens de transfert de données sur le bus données. Si le circuit est sélecté, un état bas sur la ligne R/$\overline{W}$ du PIA valide les amplificateurs d'entrée et la donnée est transférée du MPU au PIA sur le signal E. Un état haut sur la ligne R/$\overline{W}$ prépare le PIA pour un transfert de données sur le bus. Les amplificateurs de sortie sont validés quand l'adresse du PIA et l'impulsion d'horloge E sont présentes.

$\overline{Reset}$ (Mise à l'état initial) – La ligne $\overline{Reset}$, active à l'état bas, permet de remettre les registres internes du PIA à zéro. Cette ligne peut être utilisée pour une initialisation lors de la mise sous tension ou pour une réinitialisation pendant le fonctionnement du système.

Entrées de sélection du boîtier CS0, $\overline{CS1}$ et $\overline{CS2}$ (Chip Select) – Ces trois signaux d'entrée sont utilisés pour adresser le PIA. CS0 et $\overline{CS1}$ doivent être à l'état haut et $\overline{CS2}$ à l'état bas pour que le circuit soit sélecté. Les transferts de données sont alors effectués sous le contrôle de l'impulsion de l'horloge E et de la ligne de lecture/$\overline{écriture}$. Les lignes de sélection du boîtier doivent être stables pendant la durée de l'impulsion E. Le circuit n'est pas adressé quand une des lignes de sélection du boîtier est dans l'état inactif.

Entrées de sélection de registres RS0 et RS1 – Ces deux lignes sont utilisées pour sélecter les divers registres internes au PIA. Ces deux lignes sont utilisées en liaison avec les registres de contrôle interne pour sélecter un des registres qui sera lu ou écrit. Les lignes de sélection des registres et du boîtier doivent être stables durant l'impulsion E pour un cycle de lecture ou d'écriture.

Lignes de demande d'interruption $\overline{IRQA}$ et $\overline{IRQB}$ (Interrupt request) – Les lignes de demande d'interruption $\overline{IRQA}$ et $\overline{IRQB}$, actives à l'état bas, servent à interrompre le MPU soit directement soit au travers d'un circuit de priorité. Ces lignes sont à "drain ouvert" (transistor de sortie non chargé). Ceci permet le "OU câblé" entre les lignes de demande d'interruption.

Chaque ligne de demande d'interruption est associée à deux bits indicateurs internes d'interruption (bits 6 et 7 du registre de contrôle A pour $\overline{IRQA}$, bits 6 et 7 du registre de contrôle B pour $\overline{IRQB}$) qui peuvent commander le passage à l'état bas de la ligne de demande d'interruption. Chaque indicateur est associé à une des quatre lignes de contrôle/interruption de la périphérie. De plus, le PIA possede quatre bits d'autorisation d'interruption qui peuvent être utilisés pour masquer sélectivement les demandes d'interruption de la périphérie.

Le traitement d'une interruption par le MPU peut être fait par un programme qui, suivant un ordre de priorité, lit séquentiellement les registres de contrôle de chaque PIA et teste, pour chaque registre, les indicateurs d'interruption (un indicateur d'interruption à "un" indique une interruption en attente).

Les bits indicateurs d'interruption sont remis à zéro par une lecture des lignes de données de la périphérie par le MPU. Après avoir été remis à zero, l'indicateur d'interruption ne peut pas être autorisé à passer à un jusqu'à ce que le PIA soit désélecté pendant une impulsion E. L'impulsion E est utilisée pour activer les circuits internes de détection de front actif sur les lignes de contrôle/interruption (CA1, CA2, CB1, CB2). Quand ces lignes sont utilisées comme entrées d'interruption, au moins une impulsion E doit arriver entre le front non-actif et le front actif du signal d'interruption pour que les circuits internes de detection du front actif sur les lignes de contrôle/interruption soient activés. Si l'indicateur d'interruption a été autorisé à passer à un et si les circuits internes de détection d'interruption ont été activés, l'indicateur d'interruption sera mis à un sur la transition active suivante de l'entrée d'interruption.

LIGNES D'INTERFACE AVEC LA PERIPHERIE

Le PIA s'interface avec les circuits périphériques par deux bus de données bidirectionnels de 8 bits et quatre lignes de contrôle ou interruption.

Lignes de données vers la périphérie de la partie A, PA0-PA7 — Chacune de ces lignes est programmable pour être utilisée soit comme une entrée soit comme une sortie. Ceci est fait par l'intermédiaire du registre sens de transfert des données DDRA (Data Direction Register A). A chaque bit de ce registre correspond une ligne de données vers la périphérie (au bit 0 correspond la ligne PA0, ..., au bit 7 correspond la ligne PA7). Pour les lignes devant être utilisées en sortie, on mettra à un les bits correspondants du registre DDRA. Pour les lignes devant être utilisées en entrée, on mettra à zero les bits correspondants du registre DDRA. Pendant une lecture par le MPU des données de la périphérie, les données des lignes de la périphérie programmées comme entrées apparaissent directement sur les lignes correspondantes du bus données du MPU. En entrée, la résistance interne de charge sur ces lignes représente un maximum de 1,5 charge TTL standard.

Le contenu du registre de sortie A (Output Register A) apparaît sur les lignes programmées comme sorties. A un "1" logique dans un bit du registre de sortie correspond un état haut sur la ligne correspondante et à un "0" logique correspond un état bas. Les lignes programmées comme sorties peuvent être lues par le MPU. Ceci se fera correctement si la tension des lignes de données de la périphérie est supérieure à 2 volts pour une sortie au "1" logique et inférieure à 0,8 volt pour une sortie au "0" logique. Une charge sur les lignes de sortie telle que la tension sur ces lignes ne respecterait pas ces limites entraîne une différence entre le contenu du registre de sortie A et la donnée lue par le MPU.

Lignes de données vers la périphérie de la partie B, PB0-PB7 — Chacune de ces lignes est programmable pour être utilisée, soit comme une entrée soit comme une sortie, par l'intermédiaire du registre sens de transfert données DDRB, comme les lignes PA0-PA7. Toutefois, les amplificateurs de sortie de ces lignes diffèrent de ceux des lignes PA0-PA7. Les sorties de la partie B sont en logique trois états ce qui leur permet de prendre un état haute-impédance quand les lignes sont programmées comme entrées. De plus, les lignes programmées comme sorties pourront être lues par le MPU même si leur tension est en-dessous de 2 volts pour l'état haut. Comme sorties, ces lignes sont compatibles TTL et peuvent être utilisées comme source (jusqu'à 1 mA sous 1,5 volt) pour attaquer directement la base d'un transistor de commutation.

Lignes d'interruption CA1 et CB1 — Les lignes CA1 et CB1 sont uniquement des lignes d'entrée qui positionnent les indicateurs d'interruption des registres de contrôle. La transition active des signaux est programmable par les deux registres de contrôle.

Lignes de contrôle périphérie CA2 — La ligne de contrôle CA2 est programmable pour être utilisée soit comme une entrée d'interruption soit comme une sortie de contrôle de la périphérie. En sortie, cette ligne est compatible TTL ; en entrée, sa résistance interne de charge représente une charge TTL standard. Le mode de fonctionnement de cette ligne est programmé par le registre de contrôle A.

Lignes de contrôle périphérie CB2 — La ligne de contrôle CB2 est, elle aussi, programmable pour être utilisée, soit comme une entrée, soit comme une sortie. En entrée, cette ligne a une haute-impédance d'entrée et est compatible TTL. En sortie, elle est compatible TTL et peut aussi être utilisée comme source (jusqu'à 1 mA sous 1,5 volt) pour attaquer directement la base d'un transistor de commutation. Le mode de fonctionnement de cette ligne est programmé par le registre de contrôle B.

REGISTRES INTERNES

Le PIA a six registres internes accessibles au MPU : deux registres de données de la périphérie, deux registres sens de transfert des données et deux registres de contrôle. La sélection d'un de ces registres se fait par les entrées de sélection des registres RS0 et RS1 associées aux bits 2 des registres de contrôle comme l'indique le tableau 1.

TABLEAU 1 – ADRESSAGE INTERNE

RS1	RS0	Bit du registre de contrôle CRA-2	Bit du registre de contrôle CRB-2	Registre sélecté
0	0	1	x	Registre données de la périphérie A
0	0	0	x	Registre sens de transfert des données A
0	1	x	x	Registre de contrôle
1	0	x	1	Registre données de la périphérie B
1	0	x	0	Registre sens de transfert des données B
1	1	x	x	Registre de contrôle

x = sans importance.

INITIALISATION

Un niveau bas sur l'entrée $\overline{Reset}$ met à zéro tous les registres du PIA. Ceci a pour effet de positionner les lignes PA0-PA7, PB0-PB7, CA2 et CB2 comme entrées et de masquer toutes les interruptions. La configuration du PIA a lieu par le programme d'initialisation qui suit la transition de la ligne $\overline{Reset}$.

REGISTRES SENS DE TRANSFERT DES DONNEES DDRA et DDRB (DATA DIRECTION REGISTERS)

Ces deux registres permettent de définir le sens de transfert des données sur les lignes de données vers la périphérie. A chaque bit de ces registres est associée une ligne de données vers la périphérie. Un "1" (respectivement "0") dans un des bits de ces registres définit la ligne correspondante comme une sortie (respectivement entrée).

REGISTRES DE CONTROLE CRA et CRB (CONTROL REGISTERS)

Les deux registres de contrôle (CRA et CRB) permettent au MPU de contrôler le fonctionnement des quatre lignes de contrôle/interruption CA1, CA2, CB1 et CB2. Ils permettent aussi d'autoriser les interruptions (sur $\overline{IRQA}$ et $\overline{IRQB}$) et de contrôler l'état des indicateurs d'interruption. Les bits 0 à 5 de ces registres peuvent être écrits ou lus par le MPU. Les bits 6 et 7 ne peuvent être que lus par le MPU et sont modifiés par des interruptions externes sur les lignes de contrôle/interruption CA1, CA2, CB1 et CB2. La tableau 2 montre le format des registres de contrôle.

TABLEAU 2 – FORMAT DES MOTS DE CONTROLE

	7	6	5	4	3	2	1	0
CRA	IRQA1	IRQA2	Contrôle de CA2			Accès à DDRA	Contrôle de CA1	
CRB	IRQB1	IRQB2	Contrôle de CB2			Accès à DDRB	Contrôle de CB1	

Bits de contrôle d'accès au registre sens de transfert des données (CRA-2 et CRB-2)

Le bit 2 de chaque registre de contrôle permet d'accéder soit au registre données de la périphérie (bit 2 à un), soit au registre sens de transfert des données (bit 2 à zéro) quand la combinaison correcte est appliquée à RS0 et RS1 (voir tableau 1).

Indicateurs d'interruption (CRA-6, CRA-7, CRB-6 et CRB-7)

Chaque indicateur d'interruption est associé à une ligne de contrôle/interruption (CRA-7 est associé à CA1, CRA-6 à CA2, CRB-7 à CB1 et CRB-6 à CB2). Chaque indicateur est mis à un par une transition active sur la ligne correspondante quand celle-ci est programmée comme entrée d'interruption. Ces indicateurs ne peuvent pas être mis à un directement par le MPU et sont remis à zéro, indirectement, par une lecture du registre données de la périphérie de la partie correspondante.

TABLEAU 3 – CONTROLE DES ENTREES D'INTERRUPTION

CRA-1 (CRB-1)	CRA-0 (CRB-0)	Transition active de l'entrée d'interruption CA1 (CB1)	Indicateur d'interruption CRA-7 (CRB-7)	Demande d'interruption du MPU $\overline{IRQA}$ ($\overline{IRQB}$)
0	0	↓Active	Mis à un sur ↓de CA1 (CB1)	Inhibée – $\overline{IRQ}$ reste à l'état haut
0	1	↓Active	Mis à un sur ↓de CA1 (CB1)	Passe à l'état bas quand l'indicateur CRA-7 (CRB-7) passe à l'état haut
1	0	↑Active	Mis à un sur ↑de CA1 (CB1)	Inhibée – $\overline{IRQ}$ reste à l'état haut
1	1	↑Active	Mis à un sur ↑de CA1 (CB1)	Passe à l'état bas quand l'indicateur CRA-7 (CRB-7) passe à l'état haut

Notes : 1 ↑ Transition positive
2 ↓ Transition négative
3 L'indicateur d'interruption CRA-7 (CRB-7) est mis à zéro par une lecture du registre données de la périphérie A (B) par le MPU.
4 Si CRA-0 (CRB-0) est à zéro (interruption inhibée) quand l'interruption se produit et est, par la suite, mis à un, $\overline{IRQA}$ ($\overline{IRQB}$) passe à l'état bas après que CRA-0 (CRB-0) soit à l'état haut.

Contrôle des lignes d'interruption CA1 et CB1 par les bits CRA-0, CRA-1, CR8-0 et CR8-1 — Les deux bits de poids faible des registres de contrôle sont utilisés pour contrôler les entrées d'interruption CA1 et CB1. Le bit CRA-0 (respectivement CR8-0) est utilisé pour autoriser le signal de demande d'interruption $\overline{IRQA}$ au MPU (respectivement $\overline{IRQB}$). Le bit CRA-1 (respectivement CR8-1) permet de choisir la transition active du signal d'entrée d'interruption CA1 (respectivement CB1), (voir tableau 3).

TABLEAU 4 — CONTROLE DE CA2 et CB2 COMME ENTRÉES D'INTERRUPTION
CRA-5 (CR8-5) est à zéro

CRA-5 (CR8-6)	CRA-4 (CR8-4)	CRA-3 (CR8-3)	Transition active de l'entrée d'interruption CA2 (CB2)	Indicateur d'interruption CRA-6 (CR8-6)	Demande d'interruption du MPU $\overline{IRQA}$ ($\overline{IRQB}$)
0	0	0	↓Active	Mis à un sur ↓de CA2 (CB2)	Inhibée — $\overline{IRQ}$ reste à l'état haut
0	0	1	↓Active	Mis à un sur ↓de CA2 (CB2)	Passe à l'état bas quand l'indicateur CRA-6 (CR8-6) passe à un.
0	1	0	↑Active	Mis à un sur ↑de CA2 (CB2)	Inhibée — $\overline{IRQ}$ reste à l'état haut
0	1	1	↑Active	Mis à un sur ↑de CA2 (CB2)	Passe à l'état bas quand l'indicateur CRA-6 (CR8-6) passe à un.

Notes : 1 ↑ Transition positive
2 ↓ Transition négative
3 L'indicateur d'interruption CRA-6 (CR8-6) est mis à zéro par une lecture du registre données
4 Si CRA-3 (CR8-3) est à zéro (interruption inhibée) quand l'interruption se produit et est, par la suite, mis à un, $\overline{IRQA}$ ($\overline{IRQB}$) passe à l'état bas après que CRA-3 (CR8-3) ait été mis à un.

TABLEAU 5 — CONTROLE DE CB2 COMME SORTIE
CR8-5 est à un

CR8-5	CR8-4	CR8-3	Mis à zero CB2	Mis à un
1	0	0	Bas sur la transition positive de la première impulsion E qui suit une écriture du registre données de la périphérie B	Haut quand l'indicateur d'interruption CR8-7 est mis à un par une transition active du signal CB1.
1	0	1	Bas sur la transition positive de la première impulsion E qui suit une écriture du registre données de la périphérie B.	Haut sur la transition positive de la première impulsion E qui suit une impulsion E qui était arrivée tandis que le circuit était déselecté.
1	1	0	Bas quand CR8-3 est mis à zero par une écriture du registre de contrôle B.	Toujours bas tant que CR8-3 est à zero. Passera à l'état haut quand CR8-3 sera mis à un par une écriture du registre de contrôle B.
1	1	1	Toujours haut tant que CR8-3 est à un. Passera à l'état bas quand CR8-3 sera mis à zero par une écriture du registre de contrôle B.	Haut quand CR8-3 est mis à un par une écriture du registre de contrôle B.

Contrôle des lignes de contrôle/interruption CA2 et CB2 par les bits CRA-3, CRA-4, CRA-5, CRB-3, CRB-4 et CRB-5.

Les bits 3, 4 et 5 des registres de contrôle sont utilisés pour contrôler les lignes CA2 et CB2. Les bits 5 permettent de déterminer si les lignes de contrôle/interruption seront utilisées comme entrées d'interruption ou comme sorties de contrôle. Si le bit CRA-5 (respectivement CRB-5) est à zéro, CA2 (respectivement CB2) sera une entrée d'interruption similaire à CA1 (respectivement CB1), (voir tableau 4). Si CRA-5 (respectivement CRB-5) est à un, CA2 (respectivement CB2) sera une sortie de contrôle de la périphérie pouvant être utilisée comme système de synchronisation des échanges ("handshaking"). Comme sorties, CA2 et CB2 ont des caractéristiques légèrement différentes (voir tableaux 5 et 6).

TABLEAU 6 – CONTROLE DE CA2 COMME SORTIE
CRA-5 est à un

CRA-5	CRA-4	CRA-3	Mis à zéro CA2	Mis à un
1	0	0	Bas sur la transition negative de la première impulsion E qui suit une lecture du registre données de la périphérie A.	Haut quand l'indicateur d'interruption CRA-7 est mis à un par une transition active du signal CA1.
1	0	1	Bas sur la transition negative de la première impulsion E qui suit une lecture du registre donnees de la periphérie A.	Haut sur la transition negative de la première impulsion E qui se produit tandis que le circuit est désélecté.
1	1	0	Bas quand CRA-3 est mis à zero par une ecriture du registre de contrôle A.	Toujours bas tant que CRA-3 est à zéro. Passera à l'état haut quand CRA-3 sera mis à un par une ecriture du registre de contrôle A.
1	1	1	Toujours haut tant que CRA-3 est à un. Passera à l'état bas quand CRA-3 sera mis à zero par une écriture du registre de contrôle A.	Haut quand CRA-3 est mis à un par une écriture du registre de contrôle A.

Ces specifications peuvent changer sans préavis.
Consultez notre réseau de vente pour connaitre la disponibilité des différentes versions de ce circuit.

A N N E X E I I

1 - PROGRAMME D'ACQUISITION EN ASSEMBLEUR SUIVI DES CODES INSTRUCTION.

2 - PROGRAMME BASIC.

```
LINE# LOC CODE   LINE

0003 0000
0004 0000
0005 0000        CRA=$C0A1
0006 0000        CRB=$C0A3
0007 0000        DRA=$C0A0
0008 0000        DRB=$C0A2
0009 0000        BELL=$FF3A
0010 0000        SALV=$FF4D
0011 0000        RESTOR=$FF3F
0012 0000        POINT=$08
0013 0000        TAB=$900
0014 0000        WAIT=$FCA8
0015 0000
0016 0000
0017 0000
0018 0000                *=$800
0019 0800
0020 0800 204CFF IRQ     JSR SALV         ;SAUVEGARDE REGISTRES MPU(FAIT
0021 0803                ;PAR LE MONITEUR APPLE)
0022 0803
0023 0803 207408         JSR TRAIT        ;TEST DE PRESENCE DU TRAIT
0024 0806
0025 0806 A97F           LDA #$7F         ;DESACTIVATION DES MODULES
0026 0808 8DACC0         STA DRB
0027 080B
0028 080B 207408         JSR TRAIT
0029 080E
0030 080E 203AFF         JSR BELL         ;BIP SONORE
0031 0811
0032 0811 A901           LDA #%00000001   ;MISE A 1 DU BIT 0 DE L'OCTET DE
0033 0813 208903         JSR CROUT        ;MARQUAGE
0034 0816
0035 0816 A966           LDA #%01100110   ;ACQUISITION OCTET POIDS FAIBLE
0036 0818 8DACC0         STA DRB          ;   DECHARGEMENT COMPTEUR
0037 081B ADA0C0         LDA DRA          ;    DANS LE 'PORT'A DU PIA
0038 081E 208903         JSR CROUT        ;STOCKAGE DANS LA PILE ACQUISITION
0039 0821
0040 0821 A96E           LDA #%01101110   ;ACQUISITION OCTET POIDS HAUT
0041 0823 8DACC0         STA DRB          ;
0042 0826 ADA0C0         LDA DRA          ;
0043 0829 208903         JSR CROUT        ;
0044 082C
0045 082C 207408         JSR TRAIT
0046 082F
0047 082F A97F           LDA #%01111111   ;DESACTIVATION DES MODULES
0048 0831 8DACC0         STA DRB
0049 0834
0050 0834 203FFF         JSR RESTOR       ;RESTAURATION REGISTRES MPU(FAIT
0051 0837                ;PAR LE MONITEUR APPLE )
0052 0837
0053 0837 28             PLP              ;MISE A ZERO DU BIT INTERRUPTION
0054 0838 58             CLI              ;
0055 0839 08             PHP              ;
0056 083A 40             RTI              ;
0057 083B
```

```
LINE# LOC CODE   LINE

0058 0835
0059 0835
0060 0835
0061 0835              ;PROGRAMME D'INITIALISATION
0062 0835
0063 0835
0064 0835 A900   INIT  LDA #$00         ;OUVERTURE DES REGISTRES DIRECTION
0065 0837 8DA1C0       STA CRA          ;DES DONNEES DU 'PORT'A ET B
0066 083A 8DA3C0       STA CRB          ;
0067 083D
0068 083D A97F         LDA #%01111111   ;MISE EN SORTIE DE 7 BITS DU 'PORT'
0069 083F 8DA2C0       STA DRB          ;
0070 0842 A900         LDA #%00000000   ;MISE EN ENTREE DES 8 BITS DU 'POR
0071 0844 8DA0C0       STA DRA
0072 0847
0073 0847 A904         LDA #%00000100   ;FERMETURE DES REGISTRES DIRECTION
0074 0849 8DA3C0       STA CRB          ;OUVERTURE DES REGISTRES DONNEES
0075 084C A905         LDA #%00000101   ;DES 'PORT' A ET B
0076 084E 8DA1C0       STA CRA
0077 0851
0078 0851 A976         LDA #%01110110   ;INITIALISATION DES REGISTRES
0079 0853 8DA2C0       STA DRB          ;COMPTEURS
0080 0856
0081 0856 203AFF       JSR BELL
0082 0859
0083 0859
0084 0859
0085 0859 A900         LDA #<IRQ        ;INITIALISATION DU POINTEUR DU
0086 085B 8DFE03       STA $03FE        ;PROGRAMME D'ACQUISITION
0087 085E A902         LDA #>IRQ
0088 0860 8DFF03       STA $03FF
0089 0863
0090 0863 A900         LDA #$00         ;INITIALISATION DU POINTEUR PILE
0091 0865 8503         STA POINT        ;ACQUISITION
0092 0867
0093 0867 A93F         LDA #%00111111   ;ACTIVATION DES MODULES
0094 0869 8DA2C0       STA DRB
0095 086C
0096 086C 58           CLI
0097 086D
0098 086D 60           RTS
0099 086E
0100 086E
0101 086E              ;PROGRAMME DE TEST PRESENCE DU TRA
0102 086E
0103 086E 2CA2C0 TRAIT BIT DRB          ;TEST SUR BIT 7 DU 'PORT'B
0104 0871 10FB         BPL TRAIT
0105 0873
0106 0873 A910         LDA #$10         ;ATTENTE DE     MS(FAIT PAR LE
0107 0875 20A2FC       JSR WAIT         ;MONITEUR)
0108 0878
0109 0878 A918         LDA #%00011001   ;MISE A ZERO DES BASCULES IRQ A ET
0110 087A 8DA2C0       STA DRB
0111 087D
0112 087D A97F         LDA #$7F         ;DESACTIVATION DES MODULES
```

```
.....PAGE 0003

LINE# LOC CODE   LINE

0113 0885 8DA0D0        STA DRB
0114 0888
0115 0888 60            RTS
0116 0889
0117 0889
0118 0889               ;PROGRAMME DE STOCKAGE DES DONNEES
0119 0889               ;EN PILE ACQUISITION
0120 0889
0121 0889 A600   CROUT  LDX POINT       ;CHARGEMENT POINTEUR DE LA PILE
0122 088B 9D0007        STA TAB,X       ;CHARGEMENT DONNEES DANS LA PILE
0123 088E
0124 088E E600          INC POINT       ;ACTUALISATION DU POINTEUR
0125 0890
0126 0890 60            RTS
0127 0891
0128 0891
0129 0891               .END


ERRORS = 0000 (0000)
```

```
10  HOME
20 D$ = ""
21  PRINT D$"BRUNLOMEM"
22  &  LOMEM: 4096
25  VTAB 11: PRINT "*****************************************"
30  PRINT "* DISQUETTE MANIP SPECTROELECTROCHIMIE *"
35  PRINT "*****************************************"
39 D$ = ""
40  PRINT D$"BLOADC*"
41  PRINT D$"BLOADSCREEN0"
42  PRINT D$"BLOADSCREEN"
45  PRINT D$"RUN PROG.SPECTRO"
```

```
1  DATA  18,21,1,4,10,15,22,23,30,10,22,23
2  DATA   350,1,500,2,700,5,1100,10,1,10
3  HGR
50  LOMEM: 16384
60  DIM A(500),B(500):D$ = ""
70 TB = 2303:CMAX = 4000
71 L = 0
75 TB0 = TB + 1
76  HCOLOR= 3: CALL 816: CALL 846
99 CVB = 1: GOTO 101
100  REM
101  HOME : PRINT : VTAB 2: PRINT " CINETIQUE/1   ": VTAB 6: PRINT " SPECTRE OPTIQUE
     /2  ": VTAB 10: PRINT "CHARG.D'UN SPECTRE/3 "
102  VTAB 14: PRINT "SAUVEGARDE/4": VTAB 18: PRINT "IMPRESSION/5": VTAB 22: PRINT "P
     OUR SORTIR/6": VTAB 23: HTAB 20: GET P$
105  IF P$ = "1" THEN  GOSUB 2000
110  IF P$ = "2" THEN  GOSUB 1000
112  IF P$ = "3" THEN  GOSUB 3000
116  IF P$ = "4" THEN  GOSUB 660
118  IF P$ = "5" THEN  GOSUB 20000
119  IF P$ = "6" THEN  RUN
120  GOTO 100
191  REM
200  REM :  INITIALISATION DE LA PILE ACQUISITION
201  REM
203  VTAB 1
210  REM
220  FOR K = 1 TO 256: POKE TB + K,0: NEXT : RETURN
245  REM
246  REM
250  REM :FIN DE PILE
251  REM
252  REM
260  IF TB = 2304 + 256 THEN TB = 2304
261  RETURN
300  REM :INITIALISATION DE LA L.D.O.
305  REM
310  FOR I = 1 TO 12: READ UU: NEXT
320  FOR I = 1 TO 5: READ L(I),D(I - 1): NEXT I
330 I = 0:LAM = 0
340 I = I + 1: IF LO > L(I) GOTO 340
350 DLTA = D(I - 1):LO =  INT (LO / DLTA) * DLTA:LAM = LO: RETURN
398  REM
399  REM
400  REM :ACQUISITION
401  REM
402  REM
405 TB = TB + 1: GOSUB 250
410 Z =  PEEK ( - 16384): IF Z = 198 THEN  GOTO 600
420  IF  PEEK (TB) = 0 THEN  GOTO 410
```

```
430  POKE TB,0:TB = TB + 1: GOSUB 250
440 Z =  PEEK ( - 16384): IF Z = 198 THEN  CALL 2199
450 WAL =  PEEK (TB): POKE TB,0:TB = TB + 1: GOSUB 250:WAL =  PEEK (TB) * 256 + WAL:
     POKE TB,0: RETURN
500  REM :IMPRESSION
510  VTAB 2: HTAB 25: PRINT "          ";
520  VTAB 2: HTAB 25: PRINT  INT (WAL / .4) / 100" "LAM;: RETURN
550  REM :TRACAGE
560 Y = (WAL / CMAX) * 160:Y =  INT (Y)
562  IF LAM >  = 468 THEN  RETURN
563  IF Y > 160 THEN Y = 160
565  IF Y < 0 THEN Y = 160
570 X = X + 1: IF X = 279 THEN X = 0
578 Y = 160 - Y
580  HPLOT X,Y: RETURN
600  REM :INHIBITION
601 LAG = 1
610  CALL 2199: POKE  - 16368,0: FOR S = 2136 TO 2140: POKE S,234: NEXT S: RETURN
620  REM
630  HOME
660  REM :SAUVEGARDE
670  CALL 846: HOME
675  HOME : VTAB 12: HTAB 5: PRINT "SAUVEGARDE": VTAB 22: PRINT "NOM DU FICHIER.": INPUT
     QW$
680 IMAX = H: GOSUB 10000: RETURN
710  HOME : VTAB 12: PRINT "NOUVELLE MANIP";: INPUT P$
720  IF P$ = "N" THEN  GOTO 750
730  IF P$ = "O" THEN  GOTO 800
740  GOTO 710
750  HOME : VTAB 12: PRINT "                    END": END
754  CALL 897
755  RESTORE
756  VTAB 23: PRINT " FICHIER:";: HTAB 27: PRINT "DATE"
757  VTAB 2: PRINT "          TITRE:"
760  FOR J = 0 TO 3: READ Q: POKE 32 + J,Q: NEXT
761  CALL 897
763  GET P$: PRINT P$;: IF P$ <  >  CHR$ (13) GOTO 763
770  FOR J = 0 TO 3: READ Q: POKE 32 + J,Q: NEXT
772  CALL 897
773  GET P$: PRINT P$;: IF P$ <  >  CHR$ (13) GOTO 773
780  FOR J = 0 TO 3: READ Q: POKE 32 + J,Q: NEXT
781  HOME
783  GET P$: PRINT P$;: IF P$ <  >  CHR$ (13) GOTO 783
785  GOTO 3090
790  END
800  REM :SUITE
810  PRINT "SURIMPOSITON DE SPECTRE";: INPUT P$
820  IF P$ = "O" THEN  GOTO 860
830  IF P$ = "N" THEN  GOTO 835
831  GOTO 810
835  CALL 816: GOSUB 950
841  IF B(1) = 0 THEN T = B(2): GOSUB 990:V$ = "S":X = 10: RETURN
843  IF B(1) <  > 0 THEN LO = B(1):V$ = "NM": GOSUB 300: GOSUB 959:X = 10
846  VTAB 1: PRINT "D": PRINT "O": VTAB 22: HTAB 3: PRINT B(1);: HTAB 39: PRINT V$: RETURN

860 X = 10: CALL 840: RETURN
870  REM
```

```
880  REM :COMPTEUR
890 LAM = LAM + DLTA: IF LAM < L(I) THEN  RETURN
895 I = I + 1:DLTA = D(I - 1): RETURN
900  REM :RECHERCHE DE MAXIMUM
905 CMAX = 0
910  FOR I = 1 TO IMAX
915  IF CMAX <  = A(L,I) THEN CMAX = A(L,I)
920  NEXT I
925  RETURN
950  HPLOT 10,0 TO 279,0: HPLOT 10,0 TO 10,160: HPLOT 10,160 TO 279,160: HPLOT 279,0
      TO 279,160
951  FOR M = 10 TO 274 STEP 264: FOR L = 1 TO 4: FOR J = 1 TO 9: HPLOT L + M,J * 16:
      NEXT : NEXT : NEXT
952  RETURN
959 LI = LO
960 I1 = I - 1:DOL = DLTA: FOR X = 10 TO 279: IF LI <  > L(I1 + 1) GOTO 970
962  FOR J = 1 TO 6: FOR L = 0 TO 154 STEP 154: HPLOT X,J + L: NEXT : NEXT
965 I1 = I1 + 1:DOL = D(I1): GOTO 975
970  IF  INT (LI / (5 * DOL)) <  > LI / (5 * DOL) GOTO 975
972  FOR J = 1 TO 3: FOR L = 0 TO 156 STEP 156: HPLOT X,J + L: NEXT : NEXT
975 LI = DOL + LI: NEXT : RETURN
980  FOR X = 10 TO 279 STEP 10: FOR J = 1 TO 3: FOR L = 0 TO 156 STEP 156: HPLOT X,J
      + L: NEXT : NEXT : NEXT : RETURN
1000  REM :SPECTRE
1001 TB = 2303
1002  RESTORE
1010 H = 0
1011  HOME
1015  VTAB (10)
1020  PRINT "L.D.O. INITIALE";: INPUT LO
1021  VTAB (20)
1022  PRINT "L.D.O. FINALE  ";: INPUT LF
1025  GOSUB 870: GOSUB 950: GOSUB 300: GOSUB 959
1030  GOSUB 200: CALL 2108:
1031  CALL 840:X = 10
1035  VTAB 1: PRINT "D": PRINT "O"
1036  VTAB 22: HTAB 3: PRINT LO;: HTAB 39: PRINT "NM"
1040  GOSUB 250
1050  GOSUB 400
1051  IF LAG = 1 THEN  GOTO 755
1055 H = H + 1: GOSUB 880
1060 A(H) = WAL:B(H) = LAM
1070  GOSUB 550
1080  GOSUB 500: PRINT " NM"
1090  IF LAM > LF THEN  GOSUB 600: GOTO 1110
1100  GOTO 1050
1110  GOTO 755
2000  HOME : VTAB 12: HTAB 5: PRINT "IMPRESSION"
2001 H = 0:TB = 2303
2002  GOSUB 2008
2008  HOME : VTAB 12: PRINT "INTERVALLE DE TEMPS";
2010  GOSUB 950
2015  GOSUB 980
2020  INPUT T
2025 LAM =  - T
2030  GOSUB 200: CALL 2108: GOSUB 870
2031 X = 10
```

```
2032  CALL 840
2035  VTAB 1: PRINT "D": PRINT "O"
2036  VTAB 22: HTAB 3: PRINT 10 * T;: HTAB 39: PRINT "S"
2050  GOSUB 400
2051  IF LAG = 1 THEN  GOTO 755
2055 H = H + 1:LAM = LAM + T
2060 A(H) = WAL:B(H) = LAM
2070  GOSUB 550
2080  GOSUB 500: PRINT " S"
2090  GOTO 2050
3000  HOME
3001  TEXT
3010  PRINT "     CHARGEMENT D'UN SPECTRE"
3015  PRINT D$"CATALOG"
3020  PRINT : PRINT "NOM DU SPECTRE";: INPUT QW$
3025  IF QW$ = "R" THEN  GOTO 3015
3040  GOSUB 10100
3042  GOSUB 800
3044 X = 10
3050  FOR I = 1 TO IMAX:WAL = A(I):LAM = B(I)
3060  GOSUB 550: GOSUB 500: PRINT V$
3065  IF X > IMAX + 10 THEN 3080
3070  NEXT I
3079  VTAB 2: HTAB 25: PRINT "          ";
3080  VTAB 2: HTAB 25: PRINT "SPECTRE:"QW$
3085 H = IMAX
3090 Z =  PEEK ( - 16384): IF Z <  > 198 THEN  GOTO 3090
3100  CALL 846: TEXT : RETURN
7000  TEXT
10000  PRINT D$"OPEN"QW$
10010  PRINT D$"WRITE"QW$
10012  PRINT IMAX
10015  FOR I = 0 TO IMAX
10020  PRINT A(I): PRINT B(I): NEXT I
10025 H = IMAX
10030  PRINT D$"CLOSE"QW$: RETURN
10100  PRINT D$"OPEN"QW$
10110  PRINT D$"READ"QW$
10112  INPUT IMAX
10113  PRINT CVB
10115  FOR I = 0 TO IMAX
10120  INPUT A(I)
10121  INPUT B(I)
10125 A(I) =  INT (A(I) * CVB)
10126  NEXT I
10130  PRINT D$"CLOSE"QW$: RETURN
10140  RETURN
10500  TEXT
20000  HOME : VTAB 12: PRINT " IMPRESSION DE "QW$
20001  PR# 1: PRINT "SPECTRE"QW$
20002  PRINT "
20010  PR# 1: PRINT "MANIP SPECTRO": PRINT : PRINT
20030  POKE 33,30: FOR J = 0 TO 3: POKE 36,1 + J * 20: PRINT "L.D.O.";: POKE 3
     6,10 + J * 20: PRINT "DENSITE"
20031  NEXT J
20032  PRINT : PRINT : PRINT
20040 NLIGN =  INT (IMAX / 4) + 1: FOR I = 1 TO NLIGN: FOR K = 0 TO 3:K1 = K *
     NLIGN: IF K1 +  > IMAX THEN  GOTO 20050
20045  POKE 36,1 + K * 20: PRINT B(I + K1);: POKE 36,10 + K * 20: PRINT A(I +
     K1);
20050  NEXT K: PRINT : NEXT I: TEXT : PR# 0
20060  RETURN
```

INSTRUCTION CODES

Name Description	Operation	Addressing Mode	Assembly Language Form	HEX OP Code	No. Bytes	"P" Status Reg. N Z C I D V
LDA						
Load accumulator with memory	M → A	Immediate	LDA #Oper	A9	2	√√----
		Zero Page	LDA Oper	A5	2	
		Zero Page,X	LDA Oper,X	B5	2	
		Absolute	LDA Oper	AD	3	
		Absolute,X	LDA Oper,X	BD	3	
		Absolute,Y	LDA Oper,Y	B9	3	
		(Indirect,X)	LDA (Oper,X)	A1	2	
		(Indirect),Y	LDA (Oper),Y	B1	2	
LDX						
Load index X with memory	M → X	Immediate	LDX #Oper	A2	2	√√----
		Zero Page	LDX Oper	A6	2	
		Zero Page,Y	LDX Oper,Y	B6	2	
		Absolute	LDX Oper	AE	3	
		Absolute,Y	LDX Oper,Y	BE	3	
LDY						
Load index Y with memory	M → Y	Immediate	LDY #Oper	A0	2	√√----
		Zero Page	LDY Oper	A4	2	
		Zero Page,X	LDY Oper,X	B4	2	
		Absolute	LDY Oper	AC	3	
		Absolute,X	LDY Oper,X	BC	3	
LSR						
Shift right one bit (memory or accumulator)	(See Figure 1)	Accumulator	LSR A	4A	1	0√√---
		Zero Page	LSR Oper	46	2	
		Zero Page,X	LSR Oper,X	56	2	
		Absolute	LSR Oper	4E	3	
		Absolute,X	LSR Oper,X	5E	3	
NOP						
No operation	No Operation	Implied	NOP	EA	1	------
ORA						
"OR" memory with accumulator	A V M → A	Immediate	ORA #Oper	09	2	√√----
		Zero Page	ORA Oper	05	2	
		Zero Page,X	ORA Oper,X	15	2	
		Absolute	ORA Oper	0D	3	
		Absolute,X	ORA Oper,X	1D	3	
		Absolute,Y	ORA Oper,Y	19	3	
		(Indirect,X)	ORA (Oper,X)	01	2	
		(Indirect),Y	ORA (Oper),Y	11	2	
PHA						
Push accumulator on stack	A ↓	Implied	PHA	48	1	------
PHP						
Push processor status on stack	P ↓	Implied	PHP	08	1	------
PLA						
Pull accumulator from stack	A ↑	Implied	PLA	68	1	√√----
PLP						
Pull processor status from stack	P ↑	Implied	PLP	28	1	From Stack
ROL						
Rotate one bit left (memory or accumulator)	(See Figure 2)	Accumulator	ROL A	2A	1	√√√---
		Zero Page	ROL Oper	26	2	
		Zero Page,X	ROL Oper,X	36	2	
		Absolute	ROL Oper	2E	3	
		Absolute,X	ROL Oper,X	3E	3	
ROR						
Rotate one bit right (memory or accumulator)	(See Figure 3)	Accumulator	ROR A	6A	1	√√√---
		Zero Page	ROR Oper	66	2	
		Zero Page,X	ROR Oper,X	76	2	
		Absolute	ROR Oper	6E	3	
		Absolute,X	ROR Oper,X	7E	3	

INSTRUCTION CODES

A	Accumulator
X, Y	Index Registers
M	Memory
$\overline{C}$	Borrow
P	Processor Status Register
S	Stack Pointer
✓	Change
—	No Change
+	Add
∧	Logical AND
-	Subtract
∀	Logical Exclusive Or
↓	Transfer From Stack
↓	Transfer To Stack
←	Transfer To
←	Transfer To
∨	Logical OR
PC	Program Counter
PCH	Program Counter High
PCL	Program Counter Low
OPER	Operand
#	Immediate Addressing Mode

FIGURE 1. ASL-SHIFT LEFT ONE BIT OPERATION

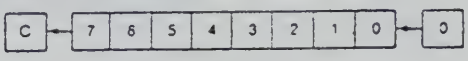


FIGURE 2. ROTATE ONE BIT LEFT (MEMORY OR ACCUMULATOR)

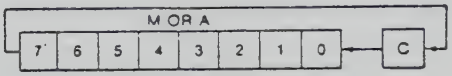
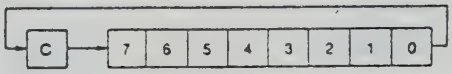


FIGURE 3.



NOTE 1: BIT — TEST BITS

Bit 6 and 7 are transferred to the status register. If the result of A ∧ M is zero then Z=1, otherwise Z=0.

Name Description	Operation	Addressing Mode	Assembly Language Form	HEX OP Code	No. Bytes	"P" Status Reg. N Z C I D V
ADC						
Add memory to accumulator with carry	A+M+C → A,C	Immediate	ADC #Oper	69	2	✓✓✓--✓
		Zero Page	ADC Oper	65	2	
		Zero Page,X	ADC Oper,X	75	2	
		Absolute	ADC Oper	6D	3	
		Absolute,X	ADC Oper,X	7D	3	
		Absolute Y	ADC Oper,Y	79	3	
		(Indirect,X)	ADC (Oper,X)	61	2	
		(Indirect),Y	ADC (Oper),Y	71	2	
AND						
"AND" memory with accumulator	A ∧ M → A	Immediate	AND #Oper	29	2	✓✓-----
		Zero Page	AND Oper	25	2	
		Zero Page X	AND Oper,X	35	2	
		Absolute	AND Oper	2D	3	
		Absolute,X	AND Oper,X	3D	3	
		Absolute,Y	AND Oper,Y	39	3	
		(Indirect X)	AND (Oper,X)	21	2	
		(Indirect),Y	AND (Oper),Y	31	2	
ASL						
Shift left one bit (Memory or Accumulator)	(See Figure 1)	Accumulator	ASL A	0A	1	✓✓✓---
		Zero Page	ASL Oper	06	2	
		Zero Page X	ASL Oper,X	16	2	
		Absolute	ASL Oper	0E	3	
		Absolute,X	ASL Oper,X	1E	3	
BCC						
Branch on carry clear	Branch on C=0	Relative	BCC Oper	90	2	------
BCS						
Branch on carry set	Branch on C=1	Relative	BCS Oper	B0	2	------
BEQ						
Branch on result zero	Branch on Z=1	Relative	BEQ Oper	F0	2	------
BIT						
Test bits in memory with accumulator	A ∧ M, M_7 → N, M_6 → V	Zero Page	BIT* Oper	24	2	M_7✓---M_6
		Absolute	BIT* Oper	2C	3	
BMI						
Branch on result minus	Branch on N=1	Relative	BMI Oper	30	2	------
BNE						
Branch on result not zero	Branch on Z=0	Relative	BNE Oper	D0	2	------
BPL						
Branch on result plus	Branch on N=0	Relative	BPL oper	10	2	------
BRK						
Force Break	Forced Interrupt PC+2 ↓ P ↓	Implied	BRK*	00	1	---1--
BVC						
Branch on overflow clear	Branch on V=0	Relative	BVC Oper	50	2	------

Note 1: [illegible] and Page 1 [illegible] the state of register [illegible] Z = 0

Note 2: A BRK command cannot be masked by setting I

Name Description	Operation	Addressing Mode	Assembly Language Form	HEX OP Code	No. Bytes	Status Reg. N Z C I D V
RTI Return from interrupt	P↑PC↑	Implied	RTI	40	1	From Stack
RTS Return from subroutine	PC↑, PC+1 → PC	Implied	RTS		1	------
SBC Subtract memory from accumulator with borrow	A - M - $\overline{C}$ → A	Immediate Zero Page Zero Page,X Absolute Absolute,X Absolute,Y (Indirect,X) (Indirect),Y	SBC #Oper SBC Oper SBC Oper,X SBC Oper SBC Oper,X SBC Oper,Y SBC (Oper,X) SBC (Oper),Y	E9 E5 F5 ED FD F9 E1 F1	2 2 2 3 3 3 2 2	√√√--√
SEC Set carry flag	1 → C	Implied	SEC	38	1	--1---
SED Set decimal mode	1 → D	Implied	SED	F8	1	----1-
SEI Set interrupt disable status	1 → I	Implied	SEI	78	1	---1--
STA Store accumulator in memory	A → M	Zero Page Zero Page,X Absolute Absolute,X Absolute,Y (Indirect,X) (Indirect),Y	STA Oper STA Oper,X STA Oper STA Oper,X STA Oper,Y STA (Oper,X) STA (Oper),Y	85 95 8D 9D 99 81 91	2 2 3 3 3 2 2	------
STX Store index X in memory	X → M	Zero Page Zero Page,Y Absolute	STX Oper STX Oper,Y STX Oper	86 96 8E	2 2 3	------
STY Store index Y in memory	Y → M	Zero Page Zero Page,X Absolute	STY Oper STY Oper,X STY Oper	84 94 8C	2 2 3	------
TAX Transfer accumulator to index X	A → X	Implied	TAX	AA	1	√√----
TAY Transfer accumulator to index Y	A → Y	Implied	TAY	A8	1	√√----
TSX Transfer stack pointer to index X	S → X	Implied	TSX	BA	1	√√----
TXA Transfer index X to accumulator	X → A	Implied	TXA	8A	1	√√----
TXS Transfer index X to stack pointer	X → S	Implied	TXS	9A	1	------
TYA Transfer index Y to accumulator	Y → A	Implied	TYA	98	1	√√----

INSTRUCTION CODES

Name Description	Operation	Addressing Mode	Assembly Language Form	HEX OP Code	No. Bytes	"P" Status Reg. N Z C I D V
BVS Branch on overflow set	Branch on V=1	Relative	BVS Oper	70	2	------
CLC Clear carry flag	0 → C	Implied	CLC	18	1	---0--
CLD Clear decimal mode	0 → D	Implied	CLD	D8	1	-0----
CLI	0 → I	Implied	CLI	58	1	---0--
CLV Clear overflow flag	0 → V	Implied	CLV	B8	1	0-----
CMP Compare memory and accumulator	A — M	Immediate	CMP #Oper	C9	2	√√√---
		Zero Page	CMP Oper	C5	2	
		Zero Page, X	CMP Oper,X	D5	2	
		Absolute	CMP Oper	CD	3	
		Absolute,X	CMP Oper,X	DD	3	
		Absolute,Y	CMP Oper,Y	D9	3	
		(Indirect,X)	CMP (Oper,X)	C1	2	
		(Indirect),Y	CMP (Oper),Y	D1	2	
CPX Compare memory and index X	X — M	Immediate	CPX #Oper	E0	2	√√√---
		Zero Page	CPX Oper	E4	2	
		Absolute	CPX Oper	EC	3	
CPY Compare memory and index Y	Y — M	Immediate	CPY #Oper	C0	2	√√√---
		Zero Page	CPY Oper	C4	2	
		Absolute	CPY Oper	CC	3	
DEC Decrement memory by one	M — 1 → M	Zero Page	DEC Oper	C6	2	√√----
		Zero Page,X	DEC Oper,X	D6	2	
		Absolute	DEC Oper	CE	3	
		Absolute,X	DEC Oper,X	DE	3	
DEX Decrement index X by one	X — 1 → X	Implied	DEX	CA	1	√√----
DEY Decrement index Y by one	Y — 1 → Y	Implied	DEY	88	1	√√----
EOR "Exclusive-Or" memory with accumulator	A ∨ M → A	Immediate	EOR #Oper	49	2	√√----
		Zero Page	EOR Oper	45	2	
		Zero Page,X	EOR Oper,X	55	2	
		Absolute	EOR Oper	4D	3	
		Absolute,X	EOR Oper,X	5D	3	
		Absolute,Y	EOR Oper,Y	59	3	
		(Indirect,X)	EOR (Oper,X)	41	2	
		(Indirect),Y	EOR (Oper),Y	51	2	
INC Increment memory by one	M + 1 → M	Zero Page	INC Oper	E6	2	√√----
		Zero Page,X	INC Oper,X	F6	2	
		Absolute	INC Oper	EE	3	
		Absolute,X	INC Oper,X	FE	3	
INX Increment index X by one	X + 1 → X	Implied	INX	E8	1	√√----
INY Increment index Y by one	Y + 1 → Y	Implied	INY	C8	1	√√----
JMP Jump to new location	(PC+1) → PCL (PC+2) → PCH	Absolute	JMP Oper	4C	3	------
		Indirect	JMP (Oper)	6C	3	
JSR Jump to new location saving return address	PC+2 ↓, (PC+1) → PCL (PC+2) → PCH	Absolute	JSR Oper	20	3	------

A N N E X E III

EXPRESSION DE LA LOI DE NERNST EN FONCTION DES DENSITES OPTIQUES

Une réaction électrochimique peut être représentée comme suit :

$$Ox + n\bar{e} \rightleftharpoons Red$$

ou OX représente l'espèce oxydée

n le nombre d'électrons échangés

Red représente l'espèce réduite.

Le potentiel électrochimique produit par la réaction est donnée par la loi de Nernst.

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \text{Log} \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

ou E est le potentiel appliqué ; E est le potentiel standard pour la réaction d'oxydo-réduction; R est la constante de gaz rare ; T la température absolue ; n le nombre d'électrons échangés ; F, le Faraday ; et a_{ox} et a_{Red}, les activités des espèces réduites et oxydées. Dans nos conditions expérimentales, nous avons négligé les coefficients d'activité et choisi leur rapport égal à 1.

Aussi, la loi de Nernst peut s'écrire sous la forme :

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{[Ox]_M}{[Red]_M}$$

où $[OX]_M$ et $[Red]_M$ sont les concentrations molaires de OX et Red et Eo est le potentiel standard.

Avec l'utilisation d'une électrode transparente, les concentrations des espèces peuvent être déterminée par la loi de Beer.

$$A = \varepsilon lc$$

où A est l'absorption de OX ou Red

ε est le coefficient d'absorption molaire de OX et Red

l est la largeur de la cuve

c est la concentration de OX et Red.

En combinant la loi de Beer et l'équation de Nernst, on obtient :

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \log \frac{(Aox/\varepsilon_o)}{A_{Red}/\varepsilon_R}$$

où ε_R et ε_o sont les absorptions molaires respectivement de l'espèce réduite et oxydée.

Pour une longueur d'onde donnée, nous obtenons l'équation suivante d'un mélange d'espèces Ox et Red.

$$A_M = \varepsilon_{ol}\,[Ox]_M + \varepsilon_R l\,[Red]_M \qquad (1)$$

Si l'espèce est totalement oxydée, on a : $A_{Ox} = \varepsilon_{ol}\,[Ox]_o$

Si l'espèce est totalement réduite, on a : $A_{Red} = \varepsilon_R l\,[Red]_o$

De plus, on a l'égalité suivante entre les concentrations des diverses espèces :

$$[Ox]_M + [Red]_M = [Ox]_o = [Red]_o \qquad (2)$$

L'équation (1) peut se mettre sous la forme suivante en utilisant l'équation (2).

$$\begin{aligned} A_M &= \varepsilon_{ol}[Ox]_M + \varepsilon_R l([Red]_o - [Ox]_o) \\ &= \varepsilon_R l[Red]_o + (\varepsilon_o - \varepsilon_R)l\,[Ox]_M \\ &= A_{Red} + (\varepsilon_o - \varepsilon_R)l[Ox]_M \end{aligned}$$

D'où l'équation (3) $A_M - A_{Red} = (\varepsilon_o - \varepsilon_R)l[Ox]_M$

De la même façon, on peut écrire :

$$\begin{aligned} A_M &= \varepsilon_{ol}([Ox]_o - [Red]_M) + \varepsilon_R l\,[Red]_M \\ &= \varepsilon_{ol}\,[Cx]_o + (\varepsilon_R - \varepsilon_o)l[Red]_M \\ &= A_{Ox} + (\varepsilon_R - \varepsilon_o)l[Red]_M \end{aligned}$$

D'où l'équation (4) $A_M - A_{Ox} = (\varepsilon_R - \varepsilon_o)l[Red]_M$

En posant le rapport de l'équation (3).sur l'équation (4), on obtient :

$$\frac{A_{Red} - A_M}{A_M - A_{Ox}} = \frac{[Ox]_M l(\varepsilon_o - \varepsilon_R)}{[Red]_M l(\varepsilon_o - \varepsilon_R)} \quad \text{d'où} \quad \frac{[Ox]_M}{[Red]_M} = \frac{A_{Red} - A_M}{A_M - A_{Ox}}$$

L'équation de Nernst peut donc s'écrire sous la forme :

$$E = E_o + \frac{0{,}059}{n} \operatorname{Log} \frac{A_{Red} - A_M}{A_M - A_{Ox}}$$

où A_M est l'absorption du mélange

A_{OX} est l'absorption de l'espèce totaleme
ox

A_{Red} est l'absorption de l'espèce totalem
réduite.

On peut remarquer qu'il n'est pas obligatoire de connaître réellement la concentration des espèces ni leur coefficient d'absorption pour pouvoir estimer le potentiel oxydo-réducteur de l'espèce étudiée.